



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Departamento de Química Analítica
Instituto Universitario de Medio Ambiente

TESIS DOCTORAL

Determinación de compuestos orgánicos volátiles precursores de ozono y otros contaminantes atmosféricos en un área suburbana de A Coruña

Vanesa Juncal Bello
A Coruña, 2012



**DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES
PRECURSORES DE OZONO Y OTROS CONTAMINANTES
ATMOSFÉRICOS EN UN ÁREA SUBURBANA DE A CORUÑA**

Memoria presentada por

VANESA JUNCAL BELLO

para optar al

GRADO DE DOCTORA EN QUÍMICA

bajo la dirección de

Dra. Dña. Purificación López Mahía

Dra. Dña. Dolores Esther Fernández Fernández

Dra. Dña. María Piñeiro Iglesias

A Coruña, 2 de julio de 2012

Dra. Dña. SOLEDAD MUNIATEGUI LORENZO, Catedrática y Directora del Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña,

AUTORIZA a Dña. VANESA JUNCAL BELLO a presentar el trabajo titulado “DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES PRECURSORES DE OZONO Y OTROS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN UN ÁREA SUBURBANA DE A CORUÑA” para optar al grado de Doctora por la Universidad de A Coruña.

A Coruña, 2 de julio de 2012

Dra. Dña. Soledad Muniategui Lorenzo

Dra. Dña. PURIFICACIÓN LÓPEZ MAHÍA, Catedrática, **Dra. Dña. DOLORES ESTHER FERNÁNDEZ FERNÁNDEZ**, Profesora Emérita del Departamento de Química Analítica, **Dra. Dña. MARÍA PIÑEIRO IGLESIAS**, Técnica Superior en Instrumentación Analítica de la Universidade da Coruña,

CERTIFICAN

Que la presente Tesis Doctoral titulada “DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES PRECURSORES DE OZONO Y OTROS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN UN ÁREA SUBURBANA DE A CORUÑA”, se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Analítica y el Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidad de A Coruña.

Y para que así conste, a los efectos oportunos, firman la presente en A Coruña, a 2 de julio de 2012.

Dra. Dña. Purificación López Mahía Dra. Dña. Dolores Esther Fernández Fernández

Dra. Dña. María Piñeiro Iglesias

El grupo de investigación Química Analítica Aplicada (QANAP) (G-000343) desarrolla sus actividades en las instalaciones del Departamento de Química Analítica en la Facultad de Ciencias y en las del Instituto Universitario de Medio Ambiente, de cuyo Consello forman parte la mayoría de sus miembros. Esta tesis doctoral ha sido realizada en ambas instalaciones. El grupo QANAP ha sido beneficiario, desde el año 2006 hasta la actualidad, de una ayuda del Programa de Consolidación y Estructuración de Unidades de Investigación Competitivas, convocado por la Xunta de Galicia en régimen de concurrencia competitiva.

Los proyectos de investigación relacionados con el estudio que aquí se presentan son los siguientes:

- **Red Española de DMAs Ambientales (REDMAAS) (CGL2009-07128-E; CGL2010-11095-E y CGL2011-15008-E).** Ministerio de Ciencia e Innovación. Grupos participantes: Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Instituto de Salud Carlos III. Instituto Nacional Técnica Aeroespacial. Agencia Estatal de Meteorología (AEMET). Universidade da Coruña (Instituto Universitario de Medio Ambiente-Grupo de Investigación Química Analítica Aplicada). 2010-2012.
- **Asistencias técnicas:** Realizadas en el IUMA por el grupo QANAP por encargo expreso de la Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible-Dirección Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental de la Xunta de Galicia a través de FEUGA. 2008.
 - Estudio de avaliación dos parámetros que se indican na cuarta Directiva de Calidade do Aire. N° proyecto 320/00094A-2008.
 - Estudio de COPs (Compostos Orgánicos Persistentes) e avaliacion dos niveis de benceno mediante o uso de detectores pasivos nas estacións urbanas da Rede de Galicia. N° proyecto 320/00081-2008.
- **Determinación de nanopartículas atmosféricas e influencia de los procesos oxidativos de compuestos orgánicos volátiles en su formación en una atmósfera suburbana-rural de Galicia (CGL2010-18145).** Ministerio de Ciencia e Innovación. Años: 2011-2013.

A mi gran (en calidad y cantidad) familia

AGRADECIMIENTOS

Con estas pocas líneas pretendo expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que han estado a mi lado durante estos años de trabajo y a las instituciones que han colaborado en el desarrollo de este trabajo. A todos ellos, que en mayor o menor medida han contribuido a que esta tesis haya llegado a buen fin, le doy mi más sincero agradecimiento

En primer lugar, quiero dar las gracias a la directora del Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña, Dra. Soledad Muniategui Lorenzo y, como no al director del Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidade da Coruña, Dr. Darío Prada Rodríguez, por depositar su confianza en mi y permitirme realizar este trabajo.

A mis directoras Dra. Purificación López Mahía, Dra. Esther Fernández Fernández y Dra. María Piñeiro Iglesias, por su dedicación e inestimable ayuda, por tener siempre la puerta abierta para resolver dudas, atender quejas y, en general, solucionar todo tipo de problemas que han surgido durante este largo camino.

También quiero agradecer enérgicamente a todos los organismos que han financiado los diferentes proyectos de investigación en los que se encuadra este trabajo, sin los cuales no habría sido posible la realización de esta memoria.

Quiero agradecer al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER), por la financiación para las estaciones de medida de calidad del aire (UNLC03-23-011 y UNLC00-23-003).

También quiero mostrar mi agradecimiento a los compañeros de la Red Española de DMAs Ambientales (REDMAAS), por la inestimable ayuda prestada en la resolución de dudas y por la excelente acogida durante el período de intercomparación en El Arenosillo (Huelva).

Mi sincero agradecimiento al Centro Meteorológico Territorial en Galicia del Instituto Nacional de Meteorología por los datos aportados, así como también a la Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras, por las memorias de tráfico suministradas.

Muchas gracias Puri, por tu ayuda, por tus numerosas correcciones, por tus ideas..., en definitiva, por todo lo que hizo posible que esto llegara al punto en el que estamos ahora. E infinitas gracias María por todas las horas que me dedicaste durante todos estos años que hemos pasado juntas.

A todos mis compañeros del IUMA: Pili, María, Mariluz, Almudena, Santos, Rosa, Puri² y Darío que, aunque no somos muchos, y cada vez seamos menos, hemos conseguido crear una pequeña gran familia, la cual no ha dudado nunca en brindarme su apoyo, ánimo y colaboración en todo lo que ha podido. Sin olvidarme de todas las personas de prácticas que por allí han pasado. Cris, Laura, Ana, Raquel, Sara, Fani, Silvia y Paula, habéis dejado huella. Infinitas gracias a todos!!!!

A todas las personas del departamento de Química Analítica, con especial mención a las “niñ@s”: Vero, Carmen, Fany, Mari Paz, Gloria, David, Raquel, Noelia, Tania, Gus y Débora. Desde el primer momento, aún sin conocerme, me habéis incluido en vuestro grupo, siempre habéis tenido para mí una sonrisa y una palabra de ánimo, y por que las comidas con vosotr@s en el IUMA eran mucho más amenas y también mucho más largas...(aunque en realidad se hacían más cortas, jejeje!!). Gracias, gracias de verdad por vuestra amistad desinteresada.

A Andrade, muchas gracias por tu inestimable ayuda con la estadística, sin ella no hubiera sido posible llegar a buen puerto.

Pero mi mayor agradecimiento se lo debo a mis padres, Manuel y María, y a mis abuelos, Francisco y Balbina, por enseñarme a luchar por lo que quiero y a terminar lo que he empezado, y a mis hermanos, Verónica y Manuel, por apoyarme en todas las decisiones que he tomado a lo largo de la vida, hayan sido buenas o malas. Sin ellos nunca habría terminado esta Tesis Doctoral. Gracias Vero por el diseño de la portada, me he dado cuenta de lo importante y necesario que es tener una “artista” en la familia. Ahora veréis el fruto de tantos fines de semana de trabajo.

Yesi, se acabaron los: “Pero Vane, eso non é sano, cando acabas?”.

Gracias también Pili, que aunque ya has sido nombrada, mereces un agradecimiento especial. Gracias por ser más que una compañera de trabajo, por ser más que una amiga, por entender todas mis preocupaciones y por apoyarme y ayudarme en todo, en la tesis, pero sobre todo en la vida cotidiana. Gracias, gracias y gracias!!!

Por último, pero al más importante, a Dani, mi compañero de viaje, que siempre confía en mí, a veces incluso más que yo misma, me apoya y me anima en momentos difíciles, sin el quizás esto tampoco habría sido posible. Muchísimas gracias!!!!

En general quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que han “sufrido” la realización de esta Tesis Doctoral, con sus momentos malos y también con los buenos, familia, amigos y compañeros que no están mencionados por su nombre

porque sería una lista interminable. Ell@s y yo sabemos que se lo agradezco enormemente y que nunca tendré manera de devolverle todo el apoyo, ánimo y sobre todo el cariño y la amistad que me han brindado. También sois partícipes de este trabajo.

RESUMEN/RESUMO/SUMMARY

Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) son compuestos orgánicos mayoritarios en la atmósfera cuyo interés de determinación radica: en su toxicidad; en el papel clave que juegan en la formación de oxidantes fotoquímicos (son precursores de ozono), de ahí las recomendaciones para su monitorización; y en la obligatoriedad de la vigilancia de benceno.

Esta memoria se centra en conocer la calidad del aire en un área suburbana de A Coruña, prestando especial atención a los COV. Es un estudio pionero en Galicia en cuanto a la determinación de los COV que se recomiendan monitorizar en la legislación y a su estudio simultáneo con gases contaminantes y partículas en una zona suburbana-rural.

Se estudia la meteorología de la zona y su influencia en la calidad del aire, los niveles y evoluciones temporales de los contaminantes, relaciones y correlaciones entre ellos y se identifican las fuentes de contaminación.

Además, esta memoria constituye una base de datos para otros estudios (p. ej. series temporales) o para evaluar la mejora en la calidad del aire cuando se hacen programas de reducción de contaminación (p. ej. SO₂, que se redujo en las industrias, observándose mejora en la calidad del aire) y para estudios de epidemiología o causa-efecto.

Os Compostos Orgánicos Volátiles (COV) son compostos orgánicos maioritarios na atmosfera cuxo interés de determinación radica: na súa toxicidade; no papel clave que xogan na formación de oxidantes fotoquímicos (son precursores de ozono), de aí as recomendacións para a súa monitorización; e na obrigabilidade da vixilancia do benceno.

Esta memoria céntrase en coñecer a calidade do aire nunha área suburbana da Coruña, prestando especial atención aos COV. É un estudo pioneiro en Galicia en canto á determinación dos COV que se recomendan monitorizar na lexislación e ao estudo simultáneo con gases contaminantes e partículas nunha zona suburbana-rural.

Estúdase a meteoroloxía da zona e a súa influencia na calidade do aire, os niveis e evolucións temporais dos contaminantes, relacións e correlacións entre eles e identifícanse as principais fontes de contaminación.

Ademáis, esta memoria constitúe unha base de datos para outros estudos (p. ex. series temporais) ou para avaliar a mellora na calidade do aire cando se fan programas de redución da contaminación (p. ex. SO₂, que se reduciu nas industrias, observándose mellora na calidade do aire) e para estudos de epidemioloxía ou causa-efecto.

Volatile Organic Compounds (VOC) are the most abundant organic compounds in the atmosphere whose interest lies in their toxicity; the key role they play in the formation of photochemical oxidants (they are ozone precursor), hence the recommendations for monitoring; and in the mandatory surveillance of benzene.

This report focuses on knowing the air quality in a suburban area of A Coruña, by placing particular emphasis on volatile organic compounds. This is a pioneering study in Galicia in the determination of the VOC monitoring are recommended in legislation and in the simultaneous study with gaseous pollutants and airborne particles in a suburban-rural area.

We study the meteorology of the area and its influence on air quality, levels and the time evolutions of all pollutants, relationships and correlations between them and identify the main sources of pollution.

Furthermore, this memory is a database for other studies, for example, time series or to evaluate the improvement in air quality when reduction programs contamination are made (e.g. SO₂, which was reduced in industries and is improving air quality) and for epidemiological studies or cause and effect.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.....	5
I.2 CALIDAD DEL AIRE.....	6
I.3 LEGISLACIÓN SOBRE CALIDAD DEL AIRE.....	13
I.4 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES	24
I.4.1 FUENTES	25
I.4.2 QUÍMICA ATMOSFÉRICA	27
I.4.3 TOXICIDAD.....	33
I.4.4 MARCO LEGISLATIVO.....	35
I.5 BIBLIOGRAFÍA	37
CAPÍTULO II. OBJETIVOS.....	47
CAPÍTULO III. DETERMINACIÓN DE COV EN AIRE	51
III.1 INTRODUCCIÓN	55
III.2 MUESTREO	55
III.2.1 MUESTREO EN RECIPIENTES.....	55
III.2.2 ENRIQUECIMIENTO EN ADSORBENTES SÓLIDOS.....	57
III.2.3 MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA	60
III.3 TÉCNICAS DE DESORCIÓN	60
III.4 ANÁLISIS DE COV.....	63
III.5 CONCLUSIONES	70
III.6 BIBLIOGRAFÍA	70
CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA	79
IV.1 ZONA DE ESTUDIO	83
IV.2 ESTACIÓN DE MEDIDA DE LA CALIDAD DEL AIRE.....	90
IV.3 SISTEMA CROMATOGRÁFICO SEMI-AUTOMÁTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	99
IV.4 HERRAMIENTAS METEOROLÓGICAS, MAPAS DE CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS E IMÁGENES SATÉLITE.....	104
IV.5 GARANTÍA DE LA CALIDAD DE DATOS	108
IV.5.1 ESTACIÓN DE MEDIDA DE CALIDAD DEL AIRE	108
IV.5.1.1 Cálculo de incertidumbres de la medida de NO _x , SO ₂ , CO y O ₃	111
IV.5.1.2 Analizador de benceno, tolueno y xilenos	114

IV.5.1.3 Monitor de partículas.....	114
IV.5.2 SISTEMA CROMATOGRÁFICO SEMI-AUTOMÁTICO PARA LA DETRMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES VOLÁTILES	117
IV.5.2.1 Identificación y cuantificación	117
IV.5.2.2 Límites de detección y cuantificación	125
IV.5.2.3 Estudio de la exactitud	126
IV.5.2.4 Estudio de la precisión	129
IV.5.2.5 Cálculo de incertidumbres	132
IV.6CONCLUSIONES	134
IV.7BIBLIOGRAFÍA	135
CAPÍTULO V. DESCRIPTIVA GENERAL DE LA ZONA.....	139
V.1 PERÍODO DE MUESTREO	143
V.2 CARACTERIZACIÓN METEOROLÓGICA	147
V.2.1 PARÁMETROS METEOROLÓGICOS	147
V.2.2 BRISAS.....	156
V.3 GASES Y PARTÍCULAS.....	157
V.3.1 NÍVELES Y EVOLUCIONES.....	157
V.3.2 FUENTES.....	183
V.3.3 CUMPLIMIENTO DE LA LEGISLACIÓN	188
V.4 CONCLUSIONES	194
V.5 BIBLIOGRAFÍA	195
CAPÍTULO VI. RESULTADOS.....	199
VI.1 INTRODUCCIÓN	203
VI.2 ESTUDIO INTERANUAL DE COV, GASES Y PARTÍCULAS.....	204
VI.2.1 DESCRIPTIVA INTERANUAL DE COV AGRUPADOS POR FAMILIAS	204
VI.2.2 DESCRIPTIVA INTERANUAL DE GASES Y PARTÍCULAS	208
VI.3 ESTUDIO Y EVOLUCIÓN ANUAL DE COV, GASES Y PARTÍCULAS	211
VI.3.1 DESCRIPTIVA ANUAL DE LAS DIFERENTES FAMILIAS DE COV	211
VI.3.2 DESCRIPTIVA ANUAL DE COV	215
VI.3.3 DESCRIPTIVA ANUAL DE GASES Y PARTÍCULAS	226
VI.4 EVOLUCIÓN ESTACIONAL Y MENSUAL DE COV, GASES Y PM	228
VI.5 EVOLUCIÓN SEMANAL DE COV, GASES Y PARTÍCULAS.....	233
VI.6 EVOLUCIÓN HORARIA DE COV, GASES Y PARTÍCULAS	236

VI.7 RELACIONES ENTRE LOS CONTAMINANTES Y LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS	238
VI.7.1 TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA.....	239
VI.7.2 RADIACIÓN SOLAR.....	242
VI.7.3 DIRECCIÓN Y VELOCIDAD DEL VIENTO	243
VI.8 CORRELACIONES	250
VI.9 RELACIONES ENTRE COV	257
VI.10 QUÍMICA ATMOSFÉRICA Y REACTIVIDAD	263
VI.11 IDENTIFICACIÓN DE FUENTES. ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO	266
VI.11.1 FUENTES DE COV EN EL PUNTO DE MUESTRO	267
VI.11.1.1 Combustión de biomasa.....	267
VI.11.1.2 Evaporación de combustibles.....	278
VI.11.1.3 Combustión industrial	282
VI.11.2 ANÁLISIS FACTORIAL.....	286
VI.12 CONCLUSIONES	302
VI.13 BIBLIOGRAFÍA	303
CAPÍTULO VII. LÍNEAS FUTURAS	309
VII.1 INTRODUCCIÓN.....	313
VII.2 CONTADOR-CLASIFICADOR DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS.....	316
VII.3 GARANTÍA DE LA CALIDAD DE DATOS.....	319
VII.4 PROBLEMAS SURGIDOS	326
VII.5 RESULTADOS OBTENIDOS.....	329
VII.6 BIBLIOGRAFÍA.....	337
CAPÍTULO VIII. CONCLUSIONES.....	339
ANEXOS.....	347

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Se recoge una descripción de los principales contaminantes del aire, la legislación competente en tema de calidad del aire y el interés de la determinación de los compuestos orgánicos volátiles en aire ambiente.

ÍNDICE

I.1	CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA.....	5
I.2	CALIDAD DEL AIRE.....	6
I.3	LEGISLACIÓN SOBRE CALIDAD DEL AIRE.....	13
I.4	COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	24
I.4.1	FUENTES.....	25
I.4.2	QUÍMICA ATMOSFÉRICA	27
I.4.3	TOXICIDAD	33
I.4.4	MARCO LEGISLATIVO	35
I.5	BIBLIOGRAFÍA	37

I.1 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

La atmósfera terrestre es la envoltura gaseosa que rodea la Tierra. Su densidad disminuye con la altura, de forma que en los 5 primeros Km se encuentra la mitad de su masa total. Los principales gases componentes de la atmósfera son el nitrógeno, el oxígeno, el argón y el dióxido de carbono, que suman entre los cuatro el 99,8% del volumen total del aire. Otros componentes presentes en la atmósfera, con proporción enormemente variable, son el vapor de agua, los aerosoles, las partículas en suspensión y todos los productos y materias considerados como contaminantes.

La Ley 8/2002, de protección del ambiente atmosférico de Galicia, define la contaminación atmosférica como la introducción en la atmósfera, por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o formas de energía que, por sí mismas o como consecuencia de su formación, tengan una acción nociva de tal naturaleza que implique un riesgo sobre la salud humana o el medio ambiente en su conjunto, entendiéndose como sustancia los elementos químicos y sus compuestos, con la excepción de los productos radiactivos y de los organismos modificados genéticamente.

La contaminación atmosférica puede afectar tanto a escala global (efecto invernadero, destrucción de la capa de ozono) como regional (*smog* fotoquímico –de *smoke*: humo y *fog*: niebla–) o local (efectos de los contaminantes emitidos desde la fuentes, radiaciones, ruido...), pudiendo situarse el origen de la misma en la acción del hombre (antropogénica) como dice la ley 8/2002 o simplemente en causas naturales (biogénica).

El proceso de contaminación atmosférica se inicia con la emisión de los productos desde las fuentes de las que proceden (gases de escape de los automóviles, humos de chimeneas, combustiones, actividades domésticas, etc.) y una vez producida la emisión, los compuestos se distribuyen en la atmósfera según un proceso de dispersión, que principalmente depende de factores específicos del contaminante (velocidad de salida, temperatura, forma, tamaño) y de factores meteorológicos (velocidad del viento, gradiente de temperatura del aire, turbulencias atmosféricas). Una vez que los contaminantes son emitidos a la atmósfera pueden sufrir transformaciones químicas que alteren su naturaleza. Por ello, cuando se clasifican los contaminantes atmosféricos atendiendo a su origen se distinguen dos tipos: primarios y secundarios.

La denominación de contaminantes primarios se aplica a aquellos agentes que se emiten de forma directa desde la fuente a la atmósfera. Algunos contaminantes primarios destacables son los compuestos orgánicos volátiles (COV), los óxidos de

nitrógeno (NO_x , *Nitrogen Oxides*) ($\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$), el dióxido de azufre (SO_2), el monóxido de carbono (CO) y el material particulado (PM, *Particulate Matter*).

Bajo el término de contaminantes secundarios se engloban las especies que no se emiten como tales directamente a la atmósfera, sino que se forman en ella por interacciones entre contaminantes primarios, componentes naturales de la atmósfera y radiaciones incidentes en la misma (Orozco-Barrenetxea *et al.*, 2002). Entre ellos cabe destacar: el NO_2 , que se forma a partir de la oxidación del NO (Parra *et al.*, 2008), el ozono (O_3), que se genera mediante una compleja serie de reacciones químicas de contaminantes primarios (precursores), como son los COV y los NO_x ; y las partículas, que se originan a partir de precursores gaseosos (SO_x , NO_x , COV, NH_3 , etc) o a partir de condensación de especies semi-volátiles sobre partículas (Pey, 2007).

1.2 CALIDAD DEL AIRE

Los contaminantes emitidos a la atmósfera tienen repercusión en la calidad del aire. La calidad del aire se define como la concentración de contaminante que llega a un receptor, más o menos lejano de la fuente de emisión, una vez transportado y difundido por la atmósfera. Y son a estos valores a los que están expuestos los materiales y los seres vivos cuya actividad se desarrolla en esa atmósfera (Orozco-Barrenetxea *et al.*, 2002).

Contaminantes que son importantes indicadores de la calidad del aire son los compuestos orgánicos volátiles, los óxidos de nitrógeno, el dióxido de azufre, el monóxido de carbono, el ozono y el material particulado.

La pérdida progresiva de la calidad del aire en numerosas ciudades y municipios se ha convertido en una seria amenaza para la salud y el bienestar de la población, además de un severo problema medioambiental. Numerosos estudios sobre contaminación atmosférica y salud (Alonso-Fustel *et al.*, 2005; Boldo *et al.*, 2011; Hansen *et al.*, 2008; Namdeo y Stringer, 2008; Samet *et al.*, 2000; Schawartz, 2005; Wheeler *et al.*, 2006; Ballester, 2005) indican que existe una asociación significativa entre los indicadores de contaminación atmosférica y la salud: los efectos que se han relacionado con la exposición a la contaminación atmosférica son diversos y de distinta severidad, entre los que destacan los efectos sobre el sistema respiratorio y cardiovascular o las muertes prematuras, y además son concluyentes en cuanto a que la contaminación atmosférica continua siendo un riesgo para la salud de los ciudadanos.

Tomando conciencia de este grave problema, la Organización Mundial de la Salud (OMS) (WHO, *World Health Organization*) publicó las primeras directrices sobre Calidad del Aire en 1987 (WHO, 1987) y actualizadas en 1997 (WHO, 2000), que se circunscribían al ámbito europeo. En el año 2005 elaboró unas nuevas directrices concebidas para ofrecer una orientación mundial a la hora de reducir las repercusiones sanitarias de la contaminación del aire, que se basan en una evaluación de pruebas científicas llevadas a cabo por expertos. En ellas se recomiendan algunos límites de concentración de algunos contaminantes en el aire: partículas en suspensión, ozono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre (WHO, 2005).

A continuación se comentarán las principales fuentes y los efectos de estos contaminantes en la salud, exceptuando los compuestos orgánicos volátiles cuya descripción se hará más detalladamente en el apartado I.4, ya que son los principales compuestos objeto de este estudio.

ÓXIDOS DE NITRÓGENO

En el término óxidos de nitrógeno se engloban el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂). El NO es el emitido en más cantidad a la atmósfera, pero sufre una rápida oxidación por ozono a NO₂ (WHO, 2005), siendo éste el que finalmente predomina.

Los NO_x tienen una gran trascendencia en la formación y destrucción de ozono y presentan efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente. La Organización Mundial de la Salud propone un valor guía para NO₂ de 40 µgm⁻³ (media anual) y de 200 µgm⁻³ (media horaria) para proteger a la población de sus efectos adversos en la salud (WHO, 2005).

Proviene de fuentes relacionadas con la combustión como las emisiones de vehículos (el tráfico emite fundamental NO que se transforma rápidamente a NO₂) (Chaney *et al.*, 2011), la quema de combustible doméstico, industrial y comercial (Pandey *et al.*, 2008; Zhu *et al.*, 2008) y las centrales térmicas de fuel y carbón (Choi y Ehrman, 2004). Las emisiones biogénicas de los NO_x proceden de procesos biológicos en el suelo, fuegos forestales y relámpagos.

DIÓXIDO DE AZUFRE

El dióxido de azufre es un gas incoloro no inflamable, de olor fuerte e irritante en altas concentraciones (> 3 ppm) y se origina principalmente en la combustión de carburantes con cierto contenido en azufre, la producción de energía, ciertos procesos industriales, tráfico rodado y algunos sistemas de calefacción domésticos (de gasóleo).

En España, sus emisiones se concentran en comunidades con importantes instalaciones productoras de electricidad que usan combustibles con alto contenido en azufre. En los últimos años se están produciendo importantes disminuciones en la emisión de este contaminante como consecuencia de la entrada en vigor del Plan Nacional de Reducción de Emisiones de las Grandes Instalaciones de Combustión (PNRE-GIC), que son aquellas instalaciones de combustión que alcancen o superen los 50 MW de potencia térmica nominal. En este Plan se han introducido diferentes medidas en las instalaciones de combustión como la sustitución de los carbones españoles (de baja calidad) por combustibles de importación, más limpios.

Este contaminante también presenta efectos adversos en la salud y como consecuencia, en las guías de calidad del aire de la OMS se establecieron unos niveles guía de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ (media de 24 horas) y de $500 \mu\text{g m}^{-3}$ (media de 10 minutos).

MONÓXIDO DE CARBONO

Aparece en la atmósfera como resultado de la oxidación incompleta de carbono en las combustiones. Las principales fuentes de este compuesto son las emisiones industriales y las combustiones (fuegos forestales y quema de combustible, carbón, gas, madera y queroseno) (Pires *et al.*, 2008b).

El efecto más importante del CO es el originado sobre aquellos animales que tienen sistemas respiratorios en los que la hemoglobina actúa como agente transportador de oxígeno. El CO tiene una afinidad alrededor de 200 veces mayor que el O_2 por la molécula de hemoglobina, lo que implica que incluso a concentraciones bajas de CO se produzca una deficiente aportación de oxígeno a los tejidos (Orozco-Barrenetxea *et al.*, 2002).

OZONO

El ozono es un gas de color azul pálido, irritante y picante, relativamente inestable a temperatura ambiente y que tiende a descomponerse, representando un papel clave en la capacidad oxidante de la atmósfera.

En la estratosfera realiza una función protectora de la vida animal y vegetal de la Tierra, absorbiendo la radiación ultravioleta de onda corta procedente del sol. En la troposfera, paradójicamente, provoca efectos adversos en las plantas, en los animales, en los bienes materiales e incluso en la salud de las personas.

Se genera mediante una compleja serie de reacciones químicas de contaminantes primarios (precursores) como son los COV y los NO_x en presencia de luz solar o puede provenir de la intrusión del ozono estratosférico hacia la troposfera (WHO, 2005).

La producción de ozono y de otras especies oxidantes relacionadas recibe el nombre de contaminación fotoquímica, y fue observada por primera vez en la ciudad de Los Ángeles (California) en 1954, produciéndose miles de muertes de personas con enfermedades respiratorias (Orozco-Barrenetxea *et al.*, 2002).

La concentración de ozono en un área determinada resulta de la combinación de su formación, transporte y destrucción. Su formación depende de varios factores meteorológicos como la radiación solar, la temperatura y la dirección y velocidad del viento, así como de las concentraciones de sus precursores (Sadanaga *et al.*, 2008).

Se genera mediante la fotodisociación del NO₂ por la luz solar:



M (normalmente N₂ u O₂) representa una molécula que absorbe el exceso de energía vibracional y estabiliza la molécula de ozono formada (Mazzeo *et al.*, 2005).

Este es un proceso cíclico que se cierra con la reacción de destrucción del ozono:



Estas reacciones pueden dar lugar a que se establezca un equilibrio. De acuerdo con esto, si no existiesen otras sustancias que convirtiesen NO a NO₂, las cantidades de ozono que se formarían serían relativamente pequeñas. Pero la presencia de COV

provoca que el ciclo se rompa mediante la transformación adicional de NO a NO₂ que compite con la tercera reacción y da lugar a una cierta acumulación de ozono.

En la troposfera, el ozono puede eliminarse no solo a través de reacciones químicas sino también por deposición seca (Sicard *et al.*, 2011).

La necesidad de luz solar hace que, a escala temporal de un día, el proceso se inicie a primeras horas de la mañana, alcanzándose el máximo de la producción de ozono cuando esta insolación es máxima (durante el mediodía) y las concentraciones comienzan a decaer al anochecer. En cuanto al ciclo anual, los factores meteorológicos implicados como la fuerte insolación, la estabilidad atmosférica y la ausencia de viento son factores que favorecen la formación de ozono; por tanto, los máximos de este contaminante secundario se dan fundamentalmente en los meses de verano.

Por otro lado, en entornos urbanos contaminados, el NO emitido de nuevo puede combinarse inmediatamente con el ozono según la tercera reacción reduciendo sus concentraciones en el ambiente. Esto hace que, normalmente, los máximos de ozono no se den en el centro de las ciudades sino en los parques y en la periferia de las mismas, donde son menores las emisiones a la atmósfera de NO_x.

Este contaminante causa serios problemas de salud y daños a materiales y ecosistemas. Además, es el tercer gas más importante en cuanto al efecto invernadero. La gravedad de los efectos sobre la salud humana depende de la concentración, de la duración de la exposición y del nivel de actividad durante la exposición. Según el programa “Aire Puro para Europa” (CAFE, *Clean Air for Europe*) establecido con arreglo al sexto Programa de acción en materia de medio ambiente y la Organización Mundial de la Salud, no hay un umbral de concentración de ozono por debajo del cual no existan efectos sobre la salud (CAFE, 2001; WHO, 2000, 2005), pero la OMS propone como valor guía en el año 2005 de 100 µgm⁻³ (media de 8 horas). A medida que aumentan las concentraciones de ozono por encima del valor guía, los efectos en la salud de la población son cada vez más numerosos y graves (WHO, 2005).

En las plantas puede causar daños significantes y en consecuencia, pérdida de productividad en cosechas, lo que conlleva grandes pérdidas económicas (Fishman *et al.*, 2010; Van-Dingenen *et al.*, 2009; Vlachokostas *et al.*, 2010).

PARTÍCULAS O MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Las partículas también se conocen como aerosoles aunque los dos términos no sean estrictamente equivalentes ya que el segundo engloba tanto las partículas como la masa de aire que las contiene. La definición de material particulado atmosférico o aerosol es el conjunto de líquidos o partículas sólidas suspendidas en un medio gaseoso (Baron y Willeke, 2005; WHO, 2006), exceptuando el agua pura. Esas partículas suspendidas varían en tamaño, composición y origen.

El tamaño de las partículas es muy importante ya que, en gran medida, determina su comportamiento en la suspensión gaseosa. Las partículas tienen un comportamiento diferente en los distintos rangos de tamaño e incluso están gobernados por diferentes leyes físicas. Generalmente su tamaño está comprendido en el rango 0,001 a 100 micras (Baron y Willeke, 2005). Su clasificación en los diferentes rangos (modas) está relacionado con el mecanismo de formación (que se definen a continuación), siendo las modas principales: nucleación (3-20 nm) y Aitken (20-90 nm) que se agrupan bajo el término “partículas ultrafinas” (<100 nm), acumulación (90-1000 nm) y moda gruesa (>1000 nm) (Kulmala *et al.*, 2004).

La nucleación se refiere al proceso de formación inicial de una partícula desde un precursor gaseoso como H_2SO_4 , NH_3 o H_2O . Por lo general, este proceso es facilitado por la presencia de pequeñas partículas llamadas núcleos de condensación que sirven como lugares para la condensación.

La condensación ocurre cuando un mayor número moléculas de vapor llega a la superficie de las partículas preexistentes; esto resulta en un crecimiento neto de la partícula. La evaporación es lo contrario a la condensación y resulta en una pérdida de moléculas de vapor de agua y un encogimiento de la partícula.

La coagulación es un proceso de crecimiento del aerosol que resulta de la colisión de varias partículas de aerosol.

La formación de nuevas partículas por nucleación ocurre más frecuentemente en atmósferas limpias. Cuando prevalecen las emisiones primarias, la formación de nuevas partículas se ve menos favorecida que la condensación de precursores sobre las partículas (Gao *et al.*, 2009).

La composición de las partículas es muy variable, están formadas por una compleja mezcla de sustancias orgánicas e inorgánicas. Su origen puede ser primario: el carbono elemental o el polvo del suelo o secundario: se originan a partir de precursores gaseosos

como el SO₂, los NO_x, los COV y el amoníaco (Bergin *et al.*, 2007) y se forman a partir de condensación de especies semi-volátiles sobre partículas (Pey, 2007).

Las fuentes que emiten partículas a la atmósfera son naturales (materia mineral resuspendida, aerosol marino, actividad volcánica, incendios forestales no intencionados, emisiones biogénicas, etc) (Pey, 2007), y antropogénicas (todos los tipos de combustiones como los incendios forestales intencionados, algunos procesos industriales, etc.) (Pires *et al.*, 2008a).

Numerosos estudios han indicado que la exposición a partículas puede causar adversos efectos para la salud. La mayoría de estos estudios están asociados a partículas gruesas (PM₁₀, partículas con tamaño aerodinámico menor de 10 µm) y finas (PM_{2,5}, partículas con tamaño aerodinámico menor de 2,5 µm). La concentración en masa ha sido el parámetro dominante en la monitorización de material particulado, sin embargo, se ha sugerido que ciertos efectos sobre la salud pueden estar más relacionados con la concentración en número que con la concentración en masa. Varios estudios han mostrado que las partículas ultrafinas ejercen efectos más notables sobre la salud que las más grandes, por lo que en los últimos años los estudios sobre exposición a partículas han ido cambiando desde la medida en masa a la medida en número (Rodríguez *et al.*, 2005 y 2007; Pujadas *et al.*, 2006, Pey *et al.*, 2009; Fernández-Camacho *et al.*, 2010; Sorribas *et al.*, 2011).

El abanico de efectos es amplio, pero se producen en particular en los sistemas respiratorio y cardiovascular (WHO, 2005). Hay pocas pruebas que indiquen un umbral por debajo del cual no quepa prever efectos adversos, pero la OMS propone unos valores guía de 10 µgm⁻³ (media anual) y 25 µgm⁻³ (media de 24 horas) para PM_{2,5} y de 20 µgm⁻³ (media anual) y 50 µgm⁻³ (media de 24 horas) para PM₁₀.

Los aerosoles también influyen sobre el clima de una manera doble. Pueden producir calentamiento al absorber radiación o pueden provocar enfriamiento al reflejar parte de la radiación que incide en la atmósfera.

I.3 LEGISLACIÓN SOBRE CALIDAD DEL AIRE

La exposición a los contaminantes atmosféricos se halla fuera del control de los individuos y exige la actuación de las autoridades a escala regional, nacional e incluso internacional.

A pesar de existir muchos episodios de contaminación anteriores, el punto de partida de la toma de conciencia de la gravedad de la contaminación atmosférica se puede situar en Londres en el invierno de 1952, cuando una fuerte contaminación por humos, que persistió durante cinco días, contribuyó a la muerte de varios miles de personas. Este episodio actuó como detonador para la opinión pública mundial y contribuyó a la puesta en marcha de una serie de acciones tendentes a reducir este tipo de contaminación.

Las normas de la calidad del aire persiguen unos objetivos tales como definir y establecer objetivos de calidad para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos de los principales contaminantes atmosféricos, evaluar la calidad del aire ambiente en todo el territorio, disponer de la información adecuada e informar al público, basándose en métodos y criterios comunes, y mantener buena calidad del aire y/o mejorar en los demás casos. La consecución de esos objetivos se concreta en el establecimiento de unos valores límite para cada contaminante, basados en estudios llevados a cabo fundamentalmente por la OMS y diferentes Grupos de Trabajo europeos sobre efectos de la contaminación atmosférica en la salud humana, la vegetación y los ecosistemas.

La Estrategia de la Comisión Europea sobre Calidad del Aire ha ido evolucionando desde mediados de los ochenta, cuando se empezó a desarrollar una política sobre emisiones procedentes de centrales de energía, fuentes industriales fijas y fuentes móviles. Pero era necesaria una política nueva sobre calidad del aire. Así, en la década de los 90, la Unión Europea inició un importante proceso de desarrollo legislativo enfocado a la mejora de la calidad del aire de su territorio. En el año 1996, la Directiva 96/62/CE del Consejo, de 27 de septiembre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire, también conocida como Directiva Marco, modificó la normativa sobre esta materia existente anteriormente en el ámbito comunitario, adoptando un planteamiento general sobre la propia evaluación de la calidad del aire y proporcionando un marco comunitario para las medidas nacionales, regionales y locales destinadas a mejorar la calidad del aire ambiente cuando fuese necesario y a mantenerla cuando ésta ya fuese

buena. Esta directiva fue la clave para conseguir una buena calidad del aire para el medio ambiente y los ciudadanos europeos.

Este planteamiento general, que precisaba del consiguiente desarrollo en relación con las distintas sustancias contaminantes para mantener una buena calidad del aire y mejorarla cuando resultase necesario, se concretó en las conocidas como Directivas Hijas: Directiva 1999/30/CE del Consejo, de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente, modificada por la Decisión de la Comisión 2001/744/CE, de 17 de octubre; Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente; Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de febrero de 2002 relativa al ozono en el aire ambiente; y Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

La incorporación de estas Directivas al ordenamiento jurídico Español se hizo, a partir de la base legal que constituía la Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del Ambiente Atmosférico, desarrollada por el Decreto 833/1975, de 6 de febrero, mediante las siguientes normas: Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono; Real Decreto 1796/2003, de 26 diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente; y Real Decreto 812/2007, de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

La antigua Ley 38/1972, de protección del ambiente atmosférico, ha sido sustituida por la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, que aporta la nueva base legal para los desarrollos relacionados con la evaluación y la gestión de la calidad del aire en España.

De igual forma, el Decreto 833/1975 ha sido sustituido en parte por los Reales Decretos de calidad del aire más arriba citados y por la propia Ley 34/2007, permaneciendo en vigor criterios de calidad del aire para algunos contaminantes cuya presencia en el aire ambiente puede acarrear efectos perjudiciales. Junto con la disposición derogatoria incluida en el Real Decreto 100/2011, de 28 de febrero, por el

que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación, se completa la derogación total del Decreto 833/1975.

Más recientemente, en junio de 2008, se publicó la Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, la cual ha venido a modificar el anterior marco regulatorio comunitario, sustituyendo la Directiva Marco y las tres primeras Directivas Hijas, e introduciendo regulaciones para nuevos contaminantes, como las partículas de tamaño inferior a 2,5 μm , y nuevos requisitos en cuanto a la evaluación y la gestión de la calidad del aire ambiente.

En consonancia con esta última legislación comunitaria y en aras a simplificar la normativa nacional referente a la calidad del aire, en enero de 2011 se publicó el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Este Real Decreto sustituye a los Reales Decretos 1073/2002, 1796/2003 y 812/2007, y deroga el antiguo Decreto 833/1975 en todas las disposiciones que tienen que ver con la evaluación y la gestión de la calidad del aire, incluyendo disposiciones sobre evaluación y gestión de la calidad del aire que afectan a todas las sustancias contaminantes objeto de regulación.

Los valores límite establecidos en la legislación para ciertos contaminantes como los óxidos de nitrógeno, el dióxido de azufre, el monóxido de carbono, las partículas y el benceno, son los niveles fijados con arreglo a conocimientos científicos con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente, que deben alcanzarse en un período determinado y no superarse una vez alcanzados. Estos valores se muestran en las tablas I.1-I.6 y son los establecidos por la legislación vigente durante el período de muestreo (2003, 2004 y 2008). Para facilitar el cumplimiento de estas normas se aplica al valor límite un margen de tolerancia adicional que es el porcentaje del valor límite o cantidad en que éste puede sobrepasarse con arreglo a las condiciones establecidas y que va disminuyendo cada año de forma gradual hasta la fecha límite de cumplimiento. En las figuras I.1-I.5 se presenta la evolución del valor límite más el margen de tolerancia correspondiente para los años objeto de este estudio y para el año 2010 que es la fecha límite de cumplimiento para todos los contaminantes.

Para el ozono troposférico, considerando que es un contaminante secundario, se establecen unos valores objetivo que son valores fijados con el fin de evitar, prevenir o

reducir los efectos nocivos para la salud humana y el medio ambiente en su conjunto, que deben alcanzarse, en la medida de lo posible, en un período determinado. También se establecen objetivos a largo plazo, que es una concentración de ozono en el aire ambiente por debajo de la cual, según los conocimientos científicos actuales, sea improbable que se produzcan efectos nocivos directos sobre la salud humana y/o el medio ambiente en su conjunto; dicho objetivo debe alcanzarse a largo plazo, salvo cuando no sea realizable usando medidas proporcionadas, con objeto de proteger de forma eficaz la salud humana y el medio ambiente (tabla I.7).

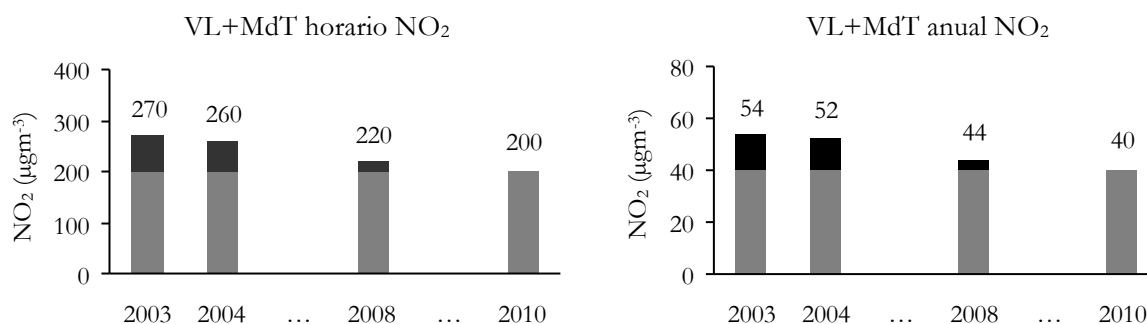
Óxidos de nitrógeno

En la tabla I.1 se muestran los valores límite de los NO_x según la Directiva 1999/30/CE traspuesta por el RD 1073/2002 y la Directiva 2008/50/CE.

Tabla I.1. Valores límite (VL) legislados para los óxidos de nitrógeno

Tipo de VL	Valor límite	Margen de tolerancia (MdT)	Fecha límite
Protección a la salud humana (NO ₂) (horario)	200 µgm ⁻³ que no podrán superarse en más de 18 ocasiones por año civil	50 % a la entrada en vigor de la Directiva 1999/30/CE, con una reducción lineal a partir del 1 de enero de 2001, hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2010	1 de enero de 2010
Protección a la salud humana (NO ₂) (anual)	40 µgm ⁻³	50 % a la entrada en vigor de la Directiva 1999/30/CE, con una reducción lineal a partir del 1 de enero de 2001, hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2010	1 de enero de 2010
Protección de la vegetación (anual)	30 µgm ⁻³ de NO _x	Ninguno	19 de julio de 2001

En la figura I.1 se presentan las gráficas de la evolución de los valores límite del NO₂ al aplicarle los márgenes de tolerancia (MdT) correspondientes.

Figura I.1. Evolución de los valores límite de los NO₂ con sus márgenes de tolerancia

Dióxido de azufre

En la tabla I.2 se muestran los valores límite del SO₂ según la Directiva 1999/30/CE traspuesta por el RD 1073/2002 y la Directiva 2008/50/CE.

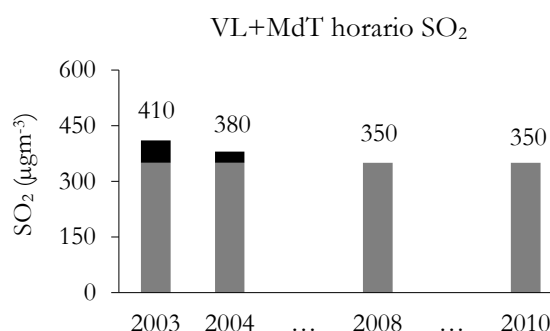
Tabla I.2. Valores límite (VL) legislados para el SO₂

Tipo de VL	Valor límite	Margen de tolerancia (MdT)	Fecha límite*
Protección a la salud (horario)	350 µg/m ³ que no podrán superarse en más de 24 ocasiones por año civil	150 µg/m ³ (43%) a la entrada en vigor de la Directiva 1999/30/CE, con una reducción lineal a partir del 1 de enero de 2001, hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2005	1 de enero de 2005
Protección a la salud (diario)	125 µg/m ³ que no podrán superarse en más de 3 ocasiones por año civil	Ninguno	1 de enero de 2005
Protección de los ecosistemas**	20 µg/m ³	Ninguno	19 de julio de 2001

* En la Directiva 2008/50/CE se indica que la fecha límite entra en vigor el 1 de enero de 2005

**Del 1 de octubre al 31 de marzo

En la figura I.2 se muestran las gráficas de la evolución de los valores límite del SO₂ al aplicarle los márgenes (MdT) de tolerancia correspondientes.

Figura I.2. Evolución de los valores límite del SO₂ con sus márgenes de tolerancia

Monóxido de carbono

En la tabla I.3 aparecen los valores límite del CO según la Directiva 2000/69/CE traspuesto por el RD 1073/2002 y la Directiva 2008/50/CE.

Tabla I.3. Valores límite (VL) legislados para el CO

Tipo de VL	Valor límite	Margen de tolerancia (MdT)	Fecha límite
Media octohoraria máxima en un día	10 mgm^{-3}	6 mgm^{-3} a la entrada en vigor de la Directiva 2000/69/CE, reduciendo a partir del 1 de enero de 2003, hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2005	1 de enero de 2005

En la figura I.3 se muestran las gráficas de la evolución de los valores límite del CO al aplicarle los márgenes de tolerancia (MdT) correspondientes.

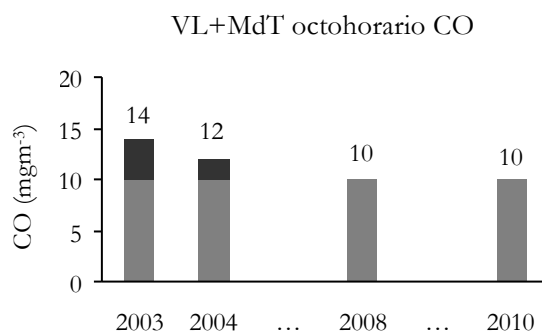


Figura I.3. Evolución de los valores límite del CO con sus márgenes de tolerancia

Partículas

En la tabla I.4 aparecen los valores límite del PM₁₀ según la Directiva 1999/30/CE traspuesta por el RD 1073/2002 y la Directiva 2008/50/CE y en la figura I.4 las gráficas de la evolución de los VL al aplicarle los márgenes de tolerancia.

La Directiva 1999/30/CE proponía dos Fases, siendo la fase II (con fecha límite de cumplimiento en el año 2010) más restrictiva, con valores indicativos de 20 $\mu\text{g m}^{-3}$ de media anual y 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ de media diaria con 7 días de superaciones permitidas en un año. Sin embargo, la Directiva exponía que para que la fase de 2010 entrase en vigor, los valores indicativos fijados para tal fecha tendrían que haberse ratificado como tales en la evaluación de la directiva de 2003. Esta ratificación no se produjo y por tanto no llegaron a entrar en vigor, quedando como valores límite de PM₁₀ los fijados para la primera fase.

Tabla I.4. Valores límite (VL) legislados del PM₁₀

Tipo de VL	Valor límite	Margen de tolerancia (MdT)	Fecha límite
<u>FASE 1</u>			
Protección a la salud (diaria)	50 $\mu\text{g m}^{-3}$ que no podrán superarse en más de 35 ocasiones por año	50% a la entrada en vigor de la Directiva 1999/30/CE, con una reducción lineal para el 1 de enero de 2001 y a continuación cada 12 meses hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2005	1 de enero de 2005
Protección a la salud (anual)	40 $\mu\text{g m}^{-3}$	20% a la entrada en vigor de la Directiva 1999/30/CE, con una reducción lineal para el 1 de enero de 2001 y cada 12 meses hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2005	1 de enero de 2005

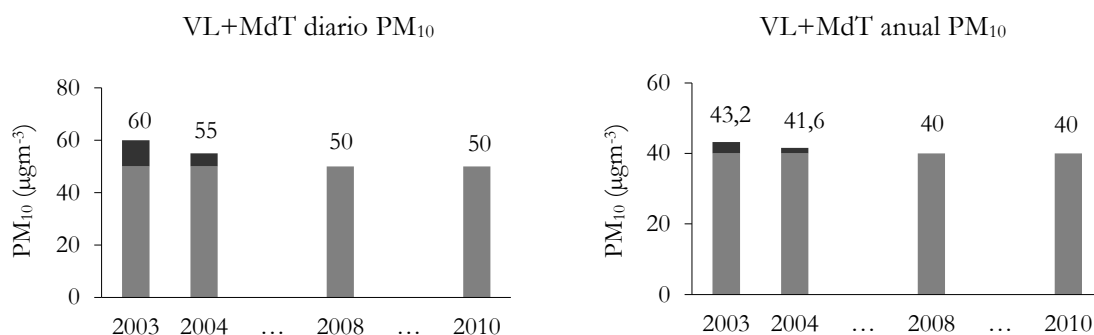


Figura I.4. Evolución de los valores límite de las partículas PM₁₀ con sus márgenes de tolerancia

Además de las partículas PM_{10} , la legislación actual (RD 102/2011, traspuesto de la directiva 2008/50/CE) también incluye valores límite para las partículas más finas ($PM_{2,5}$). Dichos valores se muestran en la tabla I.5.

Tabla I.5. Valores objetivo y límite legislados para las partículas $PM_{2,5}$

Tipo de Valor	Valor	Margen de tolerancia (MdT)	Fecha límite
Valor objetivo anual	$25 \mu\text{gm}^{-3}$	Ninguno	1 de enero de 2010
Valor límite anual (Fase 1)	$25 \mu\text{gm}^{-3}$	20% el 11 de junio de 2008, que se reducirá el 1 de enero siguiente y, en lo sucesivo, cada 12 meses, en porcentajes idénticos anuales hasta alcanzar un 0% el 1 de enero de 2015, estableciéndose los siguientes valores: $5 \mu\text{gm}^{-3}$ en 2008, $4 \mu\text{gm}^{-3}$ en 2009 y 2010, $3 \mu\text{gm}^{-3}$ en 2011, $2 \mu\text{gm}^{-3}$ en 2012, $1 \mu\text{gm}^{-3}$ en 2013 y 2014	1 de enero de 2015
Valor límite anual (Fase 2)	$20 \mu\text{gm}^{-3}$		1 de enero de 2020

Benceno

En la tabla I.6 aparecen los valores límite del benceno según la Directiva 2000/69/CE traspuesta por el RD 1073/2002 y la Directiva 2008/50/CE y en la figura I.5 las gráficas de la evolución de los VL al aplicarle los márgenes de tolerancia.

Tabla I.6 Valores límite (VL) legislados para el benceno

Tipo de VL	Valor límite	Margen de tolerancia (MdT)	Fecha límite
Protección a la salud (anual)	$5 \mu\text{gm}^{-3}$	$5 \mu\text{gm}^{-3}$ (100%) a la entrada en vigor de la Directiva 2000/69/CE, con una reducción lineal a partir del 1 de enero del 2006, hasta alcanzar el 0% el 1 de enero de 2010	1 de enero de 2010

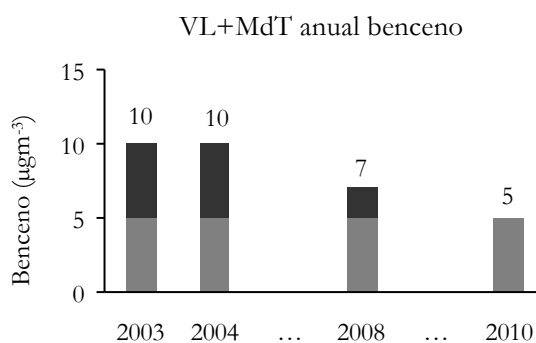


Figura I.5. Evolución de los valores límite del benceno con sus márgenes de tolerancia

Ozono

En la tabla I.7 se muestran los valores objetivo y objetivos a largo plazo para el O₃ según la Directiva 2002/3/CE traspuesta por el RD 1796/2003 y la Directiva 2008/50/CE.

Tabla I.7. Valores objetivo y objetivos a largo plazo para el O₃ según

Tipo de valor	Parámetro	Valor objetivo
Valor objetivo para la protección de la salud	Máximo de las medias octohorarias del día*	120 µgm ⁻³ , que no deberá superarse más de 25 días por cada año civil de promedio en un período de 3 años (2010)
Valor objetivo para la protección a la vegetación	AOT40**, calculada a partir de valores horarios de mayo a julio	18000 µgm ⁻³ .h, de promedio en un período de 5 años (2010)
Objetivo a largo plazo para la protección de la salud	Máximo de las medias octohorarias del día*	120 µgm ⁻³ (2020)
Objetivo a largo plazo para la protección a la vegetación	AOT40**, calculada a partir de valores horarios de mayo a julio	6000 µgm ⁻³ .h (2020)

*El máximo de las medias octohorarias del día deberá seleccionarse examinando promedios móviles de 8 horas, calculados a partir de datos horarios y actualizados cada hora. Cada promedio octohorario así calculado se asignará al día en que dicho promedio termina, es decir, el primer período de cálculo para un día cualquiera será el período a partir de las 17.00 h del día anterior hasta la 1.00 h de dicho día; el último período de cálculo para un día cualquiera será el período a partir de las 16.00 h hasta las 24.00 h de dicho día.

**La AOT40 se calcula para el periodo de mayo a julio con las medias horarias de todos los días de 8:00 a 20:00 horas. Suma de la diferencia de los valores mayores de 80 µgm⁻³ y 80 µgm⁻³.

En la legislación también se definen dos términos, denominados umbrales:

Umbral de evaluación superior (UES): el nivel marcado para cada contaminante, por debajo del cual puede utilizarse una combinación de mediciones y técnicas de modelización para evaluar la calidad del aire.

Umbral de evaluación inferior (UEI): el nivel marcado para cada contaminante, por debajo del cual es posible limitarse al empleo de técnicas de modelización o estimación objetiva para evaluar la calidad del aire ambiente.

Estos niveles (tabla I.8) tienen que tenerse en cuenta a la hora de evaluar la calidad del aire ambiente:

1. La evaluación de la calidad del aire ambiente se realizará utilizando bien mediciones directas, bien técnicas de modelización o de estimación objetiva, bien campañas de mediciones representativas, de investigaciones o de valoraciones.

2. Será obligatorio efectuar mediciones directas de calidad del aire, en lugares fijos y para los contaminantes regulados, en los casos siguientes:

- Cuando se trate de aglomeraciones y para aquellos contaminantes que tengan fijado el umbral de alerta
- En las zonas donde los niveles igualen o superen los UES

3. Podrá utilizarse una combinación de mediciones directas y de técnicas de modelización si los niveles detectados, para un determinado contaminante, están comprendidos entre los umbrales inferior y superior de evaluación.

Tabla I.8. Umbrales de evaluación superior (UES) e inferior (UEI) para los distintos contaminantes

Tipo de valor límite		UEI	UES
NO _x	Valor límite horario para la protección a la salud humana (NO _x)	100 µgm ⁻³ que no podrán superarse en más de 18 ocasiones por año civil	140 µgm ⁻³ que no podrán superarse en más de 18 ocasiones por año civil
	Valor límite anual para la protección de la salud humana (NO ₂)	26 µgm ⁻³	32 µgm ⁻³
	Valor límite anual para la protección de la vegetación (NO _x)	19, 5 µgm ⁻³	24 µgm ⁻³
SO ₂	Protección de la salud (diario)	50 µgm ⁻³ que no podrán superarse en más de 3 ocasiones por año civil	75 µgm ⁻³ que no podrán superarse en más de 3 ocasiones por año civil
	Protección de los ecosistemas (período invernal)	8 µgm ⁻³	12 µgm ⁻³
CO	Media anual	5 mgm ⁻³	7 mgm ⁻³
Partículas (PM ₁₀)	Media diaria	20 µgm ^{-3*} 25 µgm ^{-3**} que no podrán superarse en más de 7*/35** ocasiones por año civil	30 µgm ^{-3*} 35 µgm ^{-3**} que no podrán superarse en más de 7*/35** ocasiones por año civil
	Media anual	10 µgm ^{-3*} 20 µgm ^{-3**}	14 µgm ^{-3*} 28 µgm ^{-3**}
Partículas (PM _{2,5})	Media anual	12 µgm ^{-3**}	17 µgm ^{-3**}
Benceno	Media anual	2 µgm ⁻³	3,5 µgm ⁻³

*Directiva 1999/30/CE

**Directiva 2008/50/CE

I.4 COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

Los compuestos orgánicos volátiles junto con los hidrocarburos aromáticos policíclicos y los compuestos carbonílicos son los contaminantes orgánicos mayoritarios en la atmósfera (Ho y Lee, 2002). En el término COV se incluyen los hidrocarburos no metánicos (NMHC, *Non-Methane Hydrocarbons*) que es la fracción de los COV que contienen solo carbono e hidrógeno en su composición y que constituyen la mayoría de las emisiones antropogénicas de COV (Navazo *et al.*, 2005). Dentro de este término queda excluido el metano, ya que éste es considerado separadamente debido a su relativa no-reactividad en la troposfera y al diferente rango de concentración en el que se encuentra en la atmósfera (Demeestere *et al.*, 2007). Además de los NMHC, otros compuestos considerados COV son los alquilnitratos y los hidrocarburos oxigenados y halogenados (Russo *et al.*, 2010).

Dentro de este término (COV) se encuentran dos tipos de definiciones:

a) Las que hacen referencia a su condición de precursores de ozono:

- Según la Directiva 2008/50/CE, son compuestos orgánicos de fuentes antropogénicas y biogénicas, con excepción del metano, capaces de producir oxidantes fotoquímicos por reacción con los óxidos de nitrógeno bajo el efecto de la luz solar.

b) Las que hacen uso de las propiedades físico-químicas tales como la presión en combinación con la temperatura:

- Los compuestos orgánicos volátiles son todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso a la temperatura ambiente normal o que son muy volátiles a dicha temperatura. Suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y contienen otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente) (www.magrama.gob.es).
- El Real Decreto 227/2006, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos, que limita el contenido de estos compuestos dichos productos, define COV como cualquier compuesto orgánico que tenga un punto de ebullición inicial menor o igual a 25 °C a una presión estándar de 101,3 kPa.

I.4.1 FUENTES

Los COV se encuentran presentes en la atmósfera como resultado de actividades antropogénicas, principalmente relacionadas con procesos de combustión incompleta de combustibles que contienen carbono (gasolina, gasoil, madera, carbón, gas natural), almacenamiento y distribución de combustibles, empleo de pinturas y disolventes, diversos procesos industriales como son la producción, refinado y distribución masiva de petróleo y de gas natural, refinado de aceite, pero también proceden de fuentes biogénicas. También se encuentran presentes en aire interior y son emitidos principalmente por los materiales de construcción, durante las redecoraciones y otras actividades como fumar o cocinar (Sauvage *et al.*, 2009).

Las principales fuentes naturales que emiten estos compuestos son la degradación bacteriana de la materia orgánica y de la vegetación, las emisiones de plantas y árboles y los incendios forestales. Las emisiones de COV por la vegetación son las más importantes por la cantidad y están compuestas por una mezcla compleja de hidrocarburos. La principal fracción de estos compuestos biogénicos está compuesta por isopreno (emitido fundamentalmente por los árboles de hoja caduca), terpenos y otros compuestos orgánicos oxigenados, sobre todo compuestos carbonílicos y alcoholes. Las emisiones biogénicas dependen de factores como el tipo de vegetación, etapa de desarrollo de la hoja, luz, humedad, temperatura, estrés y lesión (Bell y Ellis, 2004). Los océanos también pueden emitir COV, el fitoplancton emite isopreno en grandes cantidades (Hopkins *et al.*, 2002).

Separando los COV por familias, en la bibliografía se encuentran distintas fuentes para cada una de ellas. Los alcanos proceden de la evaporación de la gasolina, emisiones fugitivas del gas licuado del petróleo (LPG, *Liquefied Petroleum Gas*) y del gas natural (Barletta *et al.*, 2005) (formado principalmente por hidrocarburos de hasta seis átomos de carbono, siendo mayoritario el metano, acompañado de otros como etano, propano y butano) (Cabildo-Miranda *et al.*, 2004). Los hidrocarburos saturados C₅-C₈ se asocian con emisiones no quemadas de los vehículos mientras que los alquenos y alquinos, en particular eteno y etino, son productos característicos de la combustión interna de los motores (Barletta *et al.*, 2005).

Individualmente, los COV también presentan distintas fuentes de emisión e incluso algunos de ellos son emitidos por una fuente específica, así que se pueden usar como “trazadores” de esa fuente, como es el caso del etino, que tiene como única fuente conocida la combustión (Barletta *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2006), de los iso y n-pentanos

que provienen de la evaporación de la gasolina (Guo *et al.*, 2006; Sauvage *et al.*, 2009) o del tolueno que se usa como trazador del uso de disolventes (Sauvage *et al.*, 2009).

El etano, el eteno y el etino, son especies interesantes porque provienen de las emisiones de los motores: se forman durante la combustión, pero no están presentes en la gasolina o diesel sin quemar, por lo que estos compuestos se pueden usar para distinguir emisiones derivadas de la combustión o del combustible sin quemar (Harley y Cass, 1994; Na *et al.*, 2003).

Algunas de las principales fuentes de estos contaminantes que se encuentran en la bibliografía, son la emisión desde el tubo de escape de los vehículos (fuente 1), la evaporación (fuente 2), combustiones (fuente 3), emisiones industriales (fuente 4) y uso de disolventes, barnices o pinturas (fuente 5). En la tabla I.9 se muestran los COV provenientes de estas fuentes según distintos trabajos de investigación.

Tabla I.9. COV pertenecientes a diferentes fuentes de emisión

Fuentes					Referencia
1	2	3	4	5	
Etano Tolueno Xilenos Propeno Etino	Etano Propano Isopentano n-butano n-pentano				(Sauvage <i>et al.</i> , 2009)
Etano Eteno Etino BTX			Hexano Heptano Octano BTEX		(Guo <i>et al.</i> , 2006)
Etano Propano Etino TX	Isopentano n-Pentano Tolueno				(Leuchner y Rappenglück, 2010)
Alcanos C ₃ -C ₆ Propeno Aromáticos				BTEX	(Cai <i>et al.</i> , 2010)
<u>vehículos a gasolina</u> Pentanos Benceno n-Butano Tolueno				<u>pinturas y barnices</u> TEX 2-Metilpentano Heptano	(Guo <i>et al.</i> , 2011)
<u>vehículos diesel</u> Alcanos C ₂ -C ₄ Eteno Etino BEX		Etano Eteno Etino		<u>uso de disolvente</u> Hexano 2-Metilpentano	
1. Tubo de escape de los vehículos 2. Evaporación		3. Combustiones 4. Emisiones industriales		5. Uso de disolventes, barnices, pinturas	

Dentro de los compuestos orgánicos volátiles, el benceno, el tolueno, el etilbenceno y los xilenos, conocidos colectivamente como grupo BTEX, son los más estudiados en la bibliografía de forma aislada a los demás COV (Buczynska *et al.*, 2009; Hsieh *et al.*, 2006; Liu *et al.*, 2009; Pilidis *et al.*, 2005; Truc y Oanh, 2007) y provienen principalmente del tráfico (tanto emisiones evaporativas de combustible como emisiones desde el tubo de escape) (Fernández-Villarrenaga *et al.*, 2004). El benceno es uno de los hidrocarburos aromáticos volátiles más abundantes en la atmósfera urbana debido a su baja reactividad comparada con la de los otros hidrocarburos aromáticos alquil sustituidos. Procede, principalmente, de las emisiones de los vehículos o de la evaporación de gasolina de tanques de combustible o gasolineras (Truc y Oanh, 2007). También se encuentra como producto de la combustión de petróleo, carbón y madera (Yara-Moreira-dos-Santos *et al.*, 2004). El tolueno y los m+p-xilenos son emitidos por vehículos y proceden de la evaporación de la gasolina (Na *et al.*, 2003) y también están relacionados con el uso de disolventes (limpiadores secos, pinturas e impresión) (Sauvage *et al.*, 2009). Bakeas y Siskos (2002) encontraron altas concentraciones de tolueno y xilenos debidas al transporte de contaminantes desde un área con numerosas refinerías ya que en una refinería de petróleo las emisiones de hidrocarburos, que son mayoritariamente fugitivas, son emitidas desde procesos de almacenamiento y manejo, fugas, evaporación de disolvente, fuentes de combustión, etc. (Rao *et al.*, 2005). Es por ello que existen numerosos estudios que monitorizan COV cerca de refinerías (Gariazzo *et al.*, 2005; Rao *et al.*, 2005; Vega *et al.*, 2011), incluso algunos de ellos van más lejos y estudian la incidencia de leucemia en ciudadanos que viven cerca de ellas debido a los COV dañinos para la salud humana que éstas emiten (Barregard *et al.*, 2009).

I.4.2 QUÍMICA ATMOSFÉRICA

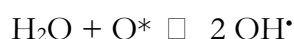
El papel y la importancia de los COV generados por la actividad humana en la química atmosférica fueron establecidos en los años 50 por Haagen-Smit en sus estudios pioneros sobre el *smog* fotoquímico en Los Ángeles (Haagen-Smit *et al.*, 1956). En estos estudios, se identificó el papel clave de la oxidación de estos compuestos, en presencia de luz solar y óxidos de nitrógeno, como una fuente de ozono y otros oxidantes.

Los COV son transformados y renovados de la atmósfera mediante una serie de procesos químicos, tales como la fotólisis, la reacción con el radical hidroxilo (OH^\bullet) durante el día, la reacción con el radical nitrato (NO_3^\bullet) durante la noche, la reacción con

el ozono y la reacción con el radical Cl^\bullet en áreas costeras y marinas (Roukos *et al.*, 2009); y su oxidación origina varios productos que contienen uno o más grupos funcionales oxigenados polares, como los grupos aldehído ($-\text{C}(=\text{O})\text{H}$), cetona ($-\text{C}(=\text{O})-$), alcohol ($-\text{OH}$), nitrato ($-\text{ONO}_2$), nitrato de peroxiacilo ($-\text{C}(=\text{O})\text{OONO}_2$), ácido carboxílico ($-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$), hidroperoxi ($-\text{OOH}$) y ácido percarboxílico ($-\text{C}(=\text{O})\text{OOH}$), que tienden a hacer que los productos sean menos volátiles (Hallquist *et al.*, 2009), lo que puede dar lugar a la formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOA; *Secondary Organic Aerosols*) mediante la interconversión gas-partícula (Slowik *et al.*, 2010).

La formación de SOA a partir de reacciones fotoquímicas se estudia, por lo general, en grandes cámaras medioambientales en las que las condiciones como temperatura o humedad relativa pueden ser difíciles de manejar de una manera precisa. En esas cámaras las concentraciones de oxidantes son similares a las encontradas en la atmósfera, siendo la concentración de ozono de varios cientos de ppbv y la de OH^\bullet en el rango 0.1-1 pptv (Chen y Torres, 2009). Algunos ejemplos de estos estudios son los realizados a partir de la mezcla de varios COV de diferentes familias (Fan *et al.*, 2005), alcanos en el rango de 8 a 15 átomos de carbono (Lim y Ziemann, 2005), aromáticos (Hamilton *et al.*, 2005; Martín-Reviejo y Wirtz, 2005; Song *et al.*, 2007a, 2007b, 2007c) y compuestos biogénicos (Claeys *et al.*, 2004; Kroll *et al.*, 2006; Langer *et al.*, 2008).

La principal vía de eliminación de los COV es mediante la reacción, durante el día, con el radical OH^\bullet . Estos radicales se forman, principalmente, por la reacción del agua con átomos de oxígeno excitados que provienen de la excitación de moléculas de ozono durante las primeras horas del día:



Aunque también pueden formarse a través de la fotólisis del ácido nitroso (HO-NO), o mediante la reacción de radicales hidroperoxi (OOH^\bullet) con NO (Klöppfer y Wagner, 2007):



El tiempo de vida del radical OH^\bullet es muy corto, por lo que a partir de la formación de éste se desencadena una rápida secuencia de reacciones.

En la figura I.6 se muestra el esquema de las reacciones fundamentales en la producción de ozono fotoquímico en presencia de COV (Sadanaga *et al.*, 2008), que se explican y desarrollan a continuación.

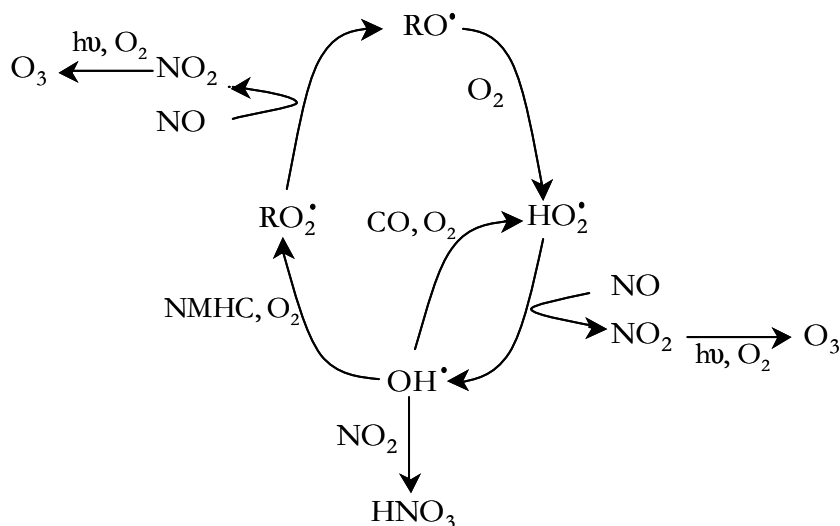
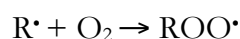
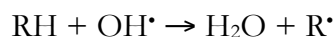
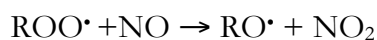


Figura I.6. Mecanismo de las reacciones fundamentales en la producción de ozono fotoquímico

Los radicales OH^\bullet reaccionan con los hidrocarburos RH conduciendo a la formación de alquilperoxi radicales (ROO^\bullet ó RO_2):



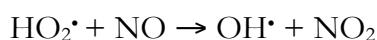
Los peroxi-radicales reaccionan rápidamente con NO para formar NO_2 y otros radicales libres como el alcoxil (RO^\bullet):



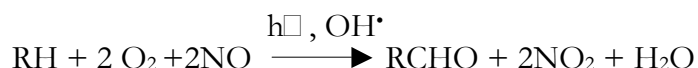
Los radicales alcoxil reaccionan con el oxígeno molecular para producir el radical hidroperoxil (HO_2^\bullet) y compuestos carbonílicos:



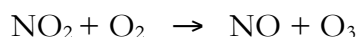
Finalmente, los radicales hidroperoxil pueden reaccionar con NO para regenerar OH^\bullet y completar el ciclo:



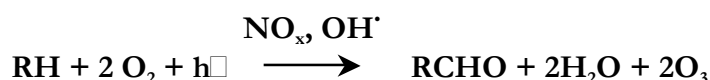
Todas estas reacciones sumadas, darían:



que combinada con:



resulta:



Es decir, la formación de ozono continúa hasta que los NO_x sean eliminados por otras reacciones, produciendo ácido nítrico, nitrato de peroxiacetilo, nitrofenoles, etc. En general, los NO_x se eliminan de la atmósfera más rápidamente que los COV y, por tanto, es la disponibilidad de NO_x la que suele limitar la cantidad de ozono que se puede formar.

Pero la contribución de los diferentes COV individuales a la formación de ozono es muy variable como consecuencia de sus diferentes reactividades y estructuras. Cada COV reacciona en el aire a diferentes velocidades y mecanismos de reacción. Entonces, los COV pueden diferir significativamente en su influencia en la formación de ozono (Latella *et al.*, 2005). Para abordar este problema se utiliza la constante de reactividad con el radical OH^\bullet (K_{OH}) (Atkinson, 1997; Carter, 1990, 2007) o la escala de reactividad máxima MIR (*Maximum Incremental Reactivity*) estimada por Carter en 1994.

El producto de la concentración del compuesto en ppbv y la K_{OH} indica la cantidad del radical OH^\bullet que reacciona con dicho compuesto y el producto de la concentración del compuesto en $\mu\text{g m}^{-3}$ y el coeficiente MIR, donde MIR es la cantidad (en gramos) de ozono formado por gramo de COV, indica cuanto puede contribuir un compuesto a la formación de ozono en el aire (potencial de la formación de ozono) (Guo *et al.*, 2004).

En la tabla I.10 se muestran las constantes de reactividad de los COV con el radical OH^\bullet y los coeficientes MIR.

Tabla I.10. Constantes de reactividad (K_{OH}) ($\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$) (Atkinson y Arey, 2003) y coeficientes MIR (g de ozono formado/g de COV) (Carter, 1994) para los COV

Compuestos	$K_{OH} (\times 10^{12})$	MIR	Compuestos	$K_{OH} (\times 10^{12})$	MIR
ALCANOS			ALQUENOS (Cont.)		
Etano	0,248	0,25	1,3-Butadieno	66,6	10,9
Propano	1,09	0,48	cis-2-Penteno	65,0	8,8
n-Butano	2,36	1,02	trans-2-Penteno	67,0	8,8
i-Butano	2,12	1,21	1-Penteno	31,4	6,2
n-Pentano	3,80	1,04	ALQUINOS		
i-Pentano	3,6	1,38	Etino	0,78	0,5
Hexano	5,20	0,98	Propino	-	4,1
2-Metilpentano	5,20	1,5	BIOGÉNICOS		
3-Metilpentano	5,20	1,5	Isopreno	100	9,1
Heptano	6,76	0,81	AROMÁTICOS		
n-Octano	8,11	0,60	Benceno	1,22	0,42
i-Octano	3,34	0,93	Tolueno	5,63	2,7
ALQUENOS			o-Xileno	13,6	6,5
Eteno	8,52	7,4	m-Xileno	23,1	8,2
Propeno	26,3	9,4	p-Xileno	14,3	6,6
1-Buteno	31,4	8,9	Etilbenceno	7,0	2,7
cis-2-Buteno	56,4	10,0	1,2,3-Trimetilbenceno	32,7	8,9
trans-2-Buteno	64,0	10,0	1,2,4-Trimetilbenceno	32,5	8,8
i-Buteno	51,4	5,3	1,3,5-Trimetilbenceno	56,7	10,1

Aunque la mayoría de los procesos oxidativos son iniciados por la presencia de la luz solar, existen procesos oxidativos significativamente potenciales que pueden ocurrir durante la noche. Estos procesos no pueden generar O_3 , pero generan otra serie de contaminantes secundarios, incluido el peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Por la noche, el radical OH^\bullet se hace menos importante y el NO_3^\bullet y, en menor medida, el ozono se convierten en los oxidantes dominantes (Stutz *et al.*, 2009).

El NO_3^\bullet se forma por reacción del NO_2 con el ozono ($\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^\bullet + \text{O}_2$) y durante el ciclo diurno se fotodisocia rápidamente. De ahí que su concentración durante el día no sea significativa (Madruga y Patier, 2006). El NO_3^\bullet formado reacciona rápidamente con hidrocarburos insaturados ($\text{R}_1\text{-C}=\text{C-R}_2$) formando nitratos orgánicos predominantemente (Stutz *et al.*, 2009): $\text{NO}_3^\bullet + \text{R}_1\text{-C}=\text{C-R}_2 \rightarrow \text{R}_1\text{-C-C}(\text{NO}_3)\text{-R}_2$.

Otra forma de eliminación de los COV es mediante la reacción de éstos con el ozono, tanto durante las horas diurnas como por las noches. Pero, en contraste con los radicales OH^\bullet y NO_3^\bullet , el ozono es menos reactivo (Klöpffer y Wagner, 2007).

En la tabla I.11 se presentan los tiempos de vida de diferentes COV con respecto a la reacción de éstos con los radicales OH^\bullet , NO_3^\bullet y con el O_3 en la troposfera. Cabe mencionar, que por convenio, cuando se habla del tiempo de vida de un COV, éste hace referencia a su reactividad con el OH^\bullet .

Tabla I.11. Tiempo de vida de los COV con respecto a la reacción con OH^\bullet , NO_3^\bullet y O_3

Compuestos	OH^\bullet ^(a)	NO_3^\bullet ^(b)	O_3 ^(c)
ALCANOS			
Etano	48 días	90 años	>4500 años
Propano	11 días	8 años	>4500 años
n-Butano	4,7 días	2,8 años	>4500 años
i-Butano	5,2 días	218 días	>4500 años
n-Pentano	2,9 días	1,5 años	>4500 años
Isopentano	3,2 días	286 días	>4500 años
Hexano	2,1 días	1,2 años	>4500 años
2-Metilpentano	2,2 días	260 días	>4500 años
3-Metilpentano	2,2 días	210 días	>4500 años
Heptano	1,7 días	310 días	>4500 años
n-Octano	1,4 días	240 días	>4500 años
i-Octano	3,3 días	1,4 años	>4500 años
ALQUENOS			
Eteno	2,2 días	225 días	10 días
Propeno	15 horas	4,9 días	1,6 días
1-Buteno	4,4 horas	3,4 días	1,7 días
cis-2-Buteno	5 horas	95 min	3 horas
trans-2-Buteno	2 horas	90 min	2,5 horas
Isobuteno	4,4 horas	3,4 días	1,7 días
1-Penteno	4,4 horas	2,9 horas	1,7 días
ALQUINOS			
Etino	15 días	2,5 años	5,8 años
BIOGÉNICOS			
Isopreno	2,8 horas	50 minutos	1,3 días
AROMÁTICOS			
Benceno	9,6 días	>4 años	>4,5 años
Tolueno	1,9 días	1,9 años	>4,5 años
o-Xileno	20 horas	115 días	>4,5 años
m-Xileno	12 horas	105 días	>4,5 años
p-Xileno	20 horas	105 días	>4,5 años
Etilbenceno	1,6 días	60 días	>4,5 años
1,2,4-Trimetilbenceno	4,3 horas	23 días	>4,5 años

(a) Para una concentración de OH^\bullet de $1,6 \cdot 10^6$ moléculas. cm^{-3} durante una media de 12 h diurnas

(b) Para una concentración de NO_3^\bullet de $5 \cdot 10^8$ moléculas. cm^{-3} durante un promedio de 12 h nocturnas

(c) Para una concentración media diaria de O_3 de $7 \cdot 10^{11}$ moléculas. cm^{-3}

Como puede observarse en esta tabla, para la reacción de los COV con el radical hidroxilo, los tiempos de vida de éstos en la troposfera van desde unas pocas horas hasta más de un mes. El más reactivo de todos ellos es el isopreno, seguido de los isómeros del buteno (1-buteno, cis-2-buteno y trans-2-buteno) y el menos reactivo, es decir, el que más tiempo permanece en la atmósfera sin reaccionar, es el etano. Los tiempos de vida de los COV con el radical OH^\bullet son mayores para la familia de los alcanos y alquinos (de meses a días), a continuación para los alquenos y los aromáticos (desde días a horas) y por último, el isopreno presenta un tiempo de vida de escasas horas.

Con respecto a la reacción con el radical NO_3^\bullet y con el O_3 , las familias de los alcanos, los alquinos y la de los aromáticos son las menos reactivas y el isopreno y los alquenos los más reactivos.

I.4.3 TOXICIDAD

Los efectos de los COV en la salud humana pueden variar mucho según la naturaleza de cada compuesto y del grado y del período de exposición al mismo, y comprenden desde ausencia de efectos nocivos, hasta un alto grado de toxicidad (acciones cancerígenas o mutagénicas), con efectos intermedios como molestias olfativas, irritaciones cutáneas, problemas cardíacos, digestivos y respiratorios. La Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC, *International Agency for Research on Cancer*) clasifica el benceno y el 1,3-butadieno en el grupo 1 (carcinógeno para las personas) y el etilbenceno y el isopreno en el grupo 2B (posible carcinógeno para humanos) (IARC, 2011). La OMS estimó que una exposición continuada a benceno de $1,7 \mu\text{g m}^{-3}$ (0,52 ppbv) podría causar 10 casos de leucemia por cada 10.000 habitantes (WHO, 2000).

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, *United States Environmental Protection Agency*) clasifica el hexano, el tolueno y los xilenos como contaminantes potencialmente tóxicos, además del benceno, el etilbenceno y el 1,3-butadieno) (US EPA, 1999).

También pueden dañar las plantas, por ejemplo, elevadas concentraciones de eteno producen clorosis que lleva al envejecimiento prematuro de éstas (Smidt *et al.*, 2005).

Además de los COV, muchos de los compuestos producto de la oxidación de éstos también son tóxicos. Por ejemplo, el formaldehído, un importante subproducto de la oxidación de COV, es un contaminante cancerígeno clasificado en el grupo 1 por la

IARC. El ozono, contaminante secundario en el que los COV juegan un papel importante, posee gran variedad de efectos respiratorios, así como irritación de los ojos, dolor de cabeza, dolor de pecho, tos, etc. De hecho, una parte de la mortalidad atribuible a la ola de calor del verano del 2003 en Europa (Francia, Bélgica y Suiza) estuvo relacionada con los altos niveles de ozono registrados (Linares-Gil y Díaz-Jiménez, 2005) y estudios realizados en la ciudad de Madrid relacionaron el aumento de la mortalidad diaria en un 12%, para un incremento de la concentración de ozono en $25 \mu\text{gm}^{-3}$ a partir de una concentración de $35 \mu\text{gm}^{-3}$ de media diaria, siendo las patologías implicadas las respiratorias y cardiovasculares (Díaz y Linares-Gil, 2005). También es tóxico para la vegetación y produce corrosión de las estructuras urbanas (Ras *et al.*, 2009).

El único COV para el que la Unión Europea (UE) fija un valor límite, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana y/o para el Medio Ambiente es el benceno, mencionado en el apartado I.3 de legislación. Como se ha comentado en dicho apartado, se ha establecido a través de la Directiva 2000/69/CE un límite de $10 \mu\text{gm}^{-3}$ para este compuesto a partir del año 2005, con un margen de tolerancia de $5 \mu\text{gm}^{-3}$ que se reduciría progresivamente en $1 \mu\text{gm}^{-3}$ cada 12 meses hasta cumplir un valor límite de $5 \mu\text{gm}^{-3}$ a partir del 1 de enero de 2010. Además, en la legislación también se fija el valor límite de ozono para protección de la salud humana en $120 \mu\text{gm}^{-3}$. Estos valores son claramente superiores a los propuestos por las guías de calidad de la OMS presentados en la tabla I.12 junto con los valores límite en la UE.

Tabla I.12. Valores límite de calidad del aire en la Unión Europea (UE) y valores guía de la organización mundial de la salud (OMS)

Contaminante	Período de referencia	Valor límite para la salud humana UE	Valores guía OMS (WHO, 2005)
Benceno	1 año	$5 \mu\text{gm}^{-3}$	No se establece un mínimo valor por debajo del cual no exista efecto sobre la salud
Tolueno	1 semana	-	$260 \mu\text{gm}^{-3}$
Ozono	8 horas	$120 \mu\text{gm}^{-3}$	$100 \mu\text{gm}^{-3}$

I.4.4 MARCO LEGISLATIVO

Para prevenir y reducir la contaminación atmosférica causada por las emisiones de COV, la Unión Europea desarrolló en los últimos años legislación de aplicación en todos los países miembros. Varias de estas directivas fueron incorporadas al ordenamiento jurídico español.

La Directiva 2001/81/CE, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos, estableció los techos nacionales de emisión (la cantidad máxima de una sustancia expresada en kilotoneladas que puede emitir un Estado miembro en un año civil) de determinados contaminantes atmosféricos, entre ellos los COV (en España, el techo para COV es de 662 Kilotoneladas para el año 2010), para reforzar la protección del medio ambiente y de la salud humana frente a los riesgos nocivos del ozono en la atmósfera. Para impulsar el cumplimiento de los objetivos de esta Directiva, se aprobó el Programa Nacional de Reducción Progresiva de Emisiones Nacionales en 2003 y el II Programa Nacional de Reducción de Emisiones en 2008. Con el objetivo de reducir el contenido de COV en pinturas, barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos, para garantizar un entorno limpio y sano, protegiendo la salud pública y el medio ambiente de las consecuencias de las emisiones particularmente nocivas de estos compuestos, en 1999 se publicó la Directiva 1999/13/CE (relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones) incorporada al Derecho interno español mediante el Real Decreto 117/2003, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades (impresión, recubrimiento de diversos materiales, procesos de refinado de aceite vegetal, etc). En el mismo se establecen los requisitos que deberán cumplir las nuevas instalaciones que utilicen determinadas cantidades de disolventes para el desarrollo de sus actividades. La Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras de la Xunta de Galicia ha generado el Registro Gallego de Emisiones (www.medioambiente.xunta.es) a través del cual los titulares de las instalaciones comprendidas en el ámbito de aplicación de este decreto registran una serie de datos necesarios para que la Administración Ambiental pueda comprobar el cumplimiento de las obligaciones establecidas por dicha normativa.

Posteriormente se publicó la Directiva 2004/42/CE, relativa a la limitación de las emisiones de COV debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos, que modificaba la Directiva 1999/13/CE. Fue incorporada al Derecho español mediante el RD

227/2006, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de COV en los productos antes citados. En él se estipula un contenido máximo en COV de los productos regulados listos para su empleo.

La Directiva 2008/1/CE, que sustituye a la Directiva 1996/61/CE (incorporada al reglamento jurídico español como Ley 16/2002), relativas a la prevención y control integrados de la contaminación, tienen como objetivo la prevención y la reducción integradas de la contaminación procedente de ciertas actividades, que se agrupan en: instalaciones de combustión, producción y transformación de metales, industrias minerales, industria química, gestión de residuos y otras actividades. Establece medidas para evitar, o cuando esto no sea posible, reducir las emisiones de las citadas actividades en la atmósfera, el agua y el suelo, con el fin de alcanzar un nivel elevado de protección del medio ambiente. La Comisión adoptó la Decisión 2000/479/CE relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes (PRTR, *Pollutant Release and Transfer Register*, Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes) para reforzar la información y la participación públicas. Entre los contaminantes que deben notificarse, si se superan los valores límite umbrales en la atmósfera, está el benceno (con un valor límite umbral en la atmósfera en 1000 Kg/año).

En cuanto a COV individuales, la Directiva 2008/50/CE, sobre calidad del aire ambiente y un aire más limpio para Europa, establece un valor límite únicamente para el benceno. Además, por su condición de precursores de ozono, en la misma directiva se recomiendan medir algunos COV (tabla I.13). En esta Directiva no hay cambios significativos con respecto a la legislación anterior en relación con los COV: establece el mismo valor límite del benceno para la protección de la salud que la Directiva 2000/69/CE y recomienda medir los mismos COV que la Directiva 2002/3/CE relativa al ozono en aire ambiente (tabla I.13).

Tabla I.13. Lista de los COV que se recomiendan medir en la Directiva 2008/50/CE

Etano	trans-2-Buteno	n-Hexano	m+p-Xilenos
Eteno	cis-2-Buteno	Isohexano	o-Xileno
Etino	1,3-Butadieno	n-Heptano	1,2,4-Trimetilbenceno
Propano	n-Pentano	n-Octano	1,2,3-Trimetilbenceno
Propeno	Isopentano	Isooctano	1,3,5-Trimetilbenceno
n-Butano	1-Penteno	Benceno	Formaldehído
Isobutano	2-Penteno	Tolueno	Hidrocarburos totales
1-buteno	Isopreno	Etilbenceno	no metánicos*

*corresponde a la suma de todos los identificados y no identificados por cromatografía de gases en el intervalo C₂ a C₁₂

I.5 BIBLIOGRAFÍA

- Alonso-Fustel Eva, Martínez-Rueda Teresa, Cambra-Contín Koldo, Lopez-Carrasco Laura, Boldo-Pascua Elena, Zorrilla-Torras Belén, Daponte-Codina Antonio, Aguilera-Jiménez Inmaculada, Toro-Cárdenas Silvia, Iníguez-Hernandez Carmen, Ballester-Diez Ferrán, García-García Francisco, Plasencia-Taradach Antoni, Artazcoz-Lazcano Lucía and Medina Silvia. Evaluación en cinco ciudades españolas del impacto en salud de la contaminación atmosférica por partículas. Proyecto europeo APHEIS. *Revista Española de Salud Pública*, 79 (2005) 297-308.
- Atkinson Roger. Gas phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds. 1. Alkanes and alkenes. *Journal of Physical Chemistry*, 26 (1997) 215-290.
- Atkinson Roger and Arey Janet. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews*, 103 (2003) 4605-4638.
- Bakeas Evangelos B. and Siskos Panayotis A. Volatile hydrocarbons in the atmosphere of Athens, Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 9 (2002) 234-240.
- Ballester Ferrán. Contaminación atmosférica, cambio climático y salud. *Revista Española Salud Pública*, 79 (2005) 159-175.
- Barletta Barbara, Meinardi Simone, Rowland F. Sherwood, Chan Chuen-Yu, Wang Xinming, Zou Shichun, Chan Lo Yin and Blake Donald R. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 5979-5990.
- Barletta Barbara, Meinardi Simone, Simpson Isobel J., Zou Shichun, Rowland F. Sherwood and Blake Donald R. Ambient mixing of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 4393-4408.
- Baron Paul A. and Willeke Klaus. Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications, 2nd Edition, 2005: *Wiley Interscience*.
- Barregard Lars, Holmberg Erik and Sallsten Gerd. Leukaemia incidence in people living close to an oil refinery. *Science of the Total Environment*, 109 (2009) 985-990.
- Bell Michelle and Ellis Hugh. Sensitivity analysis of tropospheric ozone to modified biogenic emissions for the Mid-Atlantic region. *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 1879-1889.
- Bergin Michelle S., Shih Jhih-Shyang, Krupnick Alan J., Boylan James W., Boylan James W., Wilkinson James G., Odman M. Talat and Russell Armistead G. Regional Air Quality: Local and Interstate Impacts of NO_x and SO₂ Emissions on Ozone and Fine Particulate Matter in the Eastern United States. *Environmental Science and Technology*, 41 (2007) 4677-4889.
- Boldo Elena, Linares Cristina, Lumbreras Julio, Borge Rafael, Narros Adolfo, García-Pérez Javier, Fernández-Navarro Pablo, Pérez-Gómez Beatriz, Aragonés Nuria, Ramis Rebeca, Pollán Marina, Moreno Teresa, Karanasiou Angeliki and López-Abente Gonzalo. Health impact assessment of a reduction in ambient PM_{2.5} levels in Spain. *Environment International*, 37 (2011) 342-348.
- Buczynska Anna Jolanta, Krata Agnieszka, Stranger Marianne, Godoi Ana Flavia Locatelo, Kontozova-Deutsch Velichka, Bencs László, Naveau Inge, Roekens Edward and Grieken René Van. Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 311-318.
- Cabildo-Miranda M.P., Cornago-Ramírez M.P., Escolástico-León C., Esteban-Santos S., López-García C. and Castillo D. Sanz-del. Bases químicas del medio ambiente. *Universidad Nacional de Educación a Distancia*, (2004).

- CAFE. *Clean Air for Europe*. El programa Aire puro para Europa: hacia una estrategia temática en pro de la calidad del aire. Comisión de las Comunidades Europeas, Bruselas (2001).
- Cai Changjie, Geng Fuhai, Tie Xuexi, Yu Qiongand An Junlin. Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, 44 (2010) 5005-5014.
- Carter William P. L. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmospheric Environment*, 24A (1990) 481-518.
- Carter William. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Air and Waste Management Association*, 44 (1994) 881-899.
- Carter William P. L. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 80-117.
- Chaney A. M., Cryer D. J., Nicholl E. J. and Seakins P. W. NO and NO₂ interconversion downwind of two different line sources in suburban environments. *Atmospheric Environment*, 45 (2011), 5863-5871.
- Chen Zhong and Torres Omar. An examination of oxidant amounts on secondary organic aerosol formation and aging. *Atmospheric Environment*, 42 (2009) 3579-3585.
- Choi Yu-Jin and Ehrman Sheryl H. Investigation of sources of volatile organic carbon in the Baltimore area using highly time-resolved measurements. *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 775-791.
- Claeys Magda, Graham Bim, Vas Gyorgy, Wang Wu, Vermeylen Reinhilde, Vlada Pashynska Jan Cafmeyer, Guyon Pascal, Andreae Meinrat O., Artaxo Paulo and Maenhaut Willy. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, 303 (2004) 1173-1176.
- Decisión 200/479/CE de la Comisión de 17 de julio de 2000, relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE del Consejo relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC). *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L192, 36-43.
- Decisión 2001/744/CE de la Comisión de 17 de octubre de 2001, por la que se modifica el anexo V de la Directiva 1999/30/CE del Consejo relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L 278. 35-36.
- Decreto 833/1975 de 6 de febrero, por el que se desarrolla la Ley 38/1972 de protección del ambiente atmosférico. *Boletín Oficial del Estado*, 96, 8391-8416.
- Demeestere Kristof, Dewulf Jo, Witte Bavo De and Langenhove Herman Van. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. *Journal of Chromatography A*, 1153 (2007) 130-144.
- Díaz Julio and Linares-Gil Cristina. ¿Como puede afectar el cambio climático a nuestra salud? *Ecosostenible*, número 2, abril 2005 (2005) 3-8.
- Directiva 96/62/CE del Consejo de 27 de septiembre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L162, 55-63.
- Directiva 1996/61/CE del Consejo de 24 de septiembre, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L257, 26-40.
- Directiva 1999/13/CE del Consejo de 11 de marzo de 1999 relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L85, de 29 de marzo de

- 1999; corrección de errores *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L165, de 21 de junio de 1999 y *DOCE* L188, de 21 de julio de 1999.
- Directiva 1999/30/CE del Consejo de 22 de abril de 1999, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L163, 41-60.
- Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L313, 12-21.
- Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de febrero de 2002, relativa al ozono en el aire ambiente. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L67, 14-30.
- Directiva 2004/42/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de abril de 2004, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos, por la que se modifica la Directiva 1999/13/CE. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L143, 87-96.
- Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L23, 3-16.
- Directiva 2008/1/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 15 de enero de 2008, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L24, 8-24.
- Directiva 2008/50/CE de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia para Europa. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L152, 1-44.
- Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L309, 20-30.
- Fan Zhihua, Weschler Charles J., Han In-Kyu and Zhang Junfeng (Jim). Co-formation of hydroperoxides and ultra-fine particles during the reactions of ozone with a complex VOC mixture under simulated indoor conditions. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 5171-5182.
- Fernández-Camacho R., S. Rodríguez, de la Rosa J., Sánchez de la Campa A.M., Viana M., Alastuey A. and Querol X. Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (2010) 9615-9630.
- Fernández-Villarrenaga V., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D., Fernández-Fernández E. and Tomás X. C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air. *Science of the Total Environment*, 334-335 (2004) 167-176.
- Fishman Jack, Creilson John K., Parker Peter A., Ainsworth Elizabeth A., Vining G. Geoffrey, Szarka John, Booker Fitzgerald L. and Xu Xiaojing. An investigation of widespread ozone damage to the soybean crop in the upper Midwest determined from ground-based and satellite measurements. *Atmospheric Environment*, 44 (2010) 2248-2256.
- Gao Jiun, Wang Tao, Zhou Xuehua, Wu Waishing and Wang Wenxing. Measurement of aerosol number size distributions in the Yangtze River delta in China: Formation and growth of particles under polluted conditions. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 829-836.
- Gariazzo C., Pelliccioni A., Filippo P., Sallusti F. and Cecinato A. Monitoring and Analysis of Volatile Organic Compounds Around an Oil Refinery. *Water, Air, & Soil Pollution*, 167 (2005) 17-38.

- Guo H., Lee S.C., Louie P.K.K. and Ho K.F. Characterization of hydrocarbons, halocarbons and carbonyls in the atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, 57 (2004) 1363-1372.
- Guo H., Wang T., Blake D.R., Simpson I.J., Kwok Y.H. and Li Y.S. Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 2345-2359.
- Guo Songjun, Tan Jihua, Ma Yongliang, Yang Fumo, Yu Yongchan and Wang Jiewen. Characteristics of atmospheric non-methane hydrocarbons during high PM10 episodes and normal days in Foshan, China. *Atmospheric Research*, 101 (2011) 701-710.
- Haagen-Smit A. J., Bradley C. E. and Fox M.M. Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. *Industrial and Engineering Chemistry*, 48 (1956) 1484-1487.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 (2009) 3555-3762.
- Hamilton Jacqueline F., Webb Paul J., Lewis Alastair C. and Reviejo Monserrat M. Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 7263-7275.
- Hansen Craig A., Barnett Adrian G. and Pritchard Gary. The effect of ambient air pollution during early pregnancy on fetal ultrasonic measurements during mid-pregnancy. *Environmental Health Perspectives*, 116 (2008) 362-369.
- Harley Robert A. and Cass Glen R. Modelling the atmospheric concentrations of individual volatile organic compounds. *Atmospheric Environment*, 29 (1994) 905-922.
- Ho K. F. and Lee S. C. Identification of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in Hong Kong. *The Science of the Total Environment*, 289 (2002) 145-158.
- Hopkins J. R., Jones I. D., Lewis A. C., McQuaid J. B. and Seakins P. W. Non-methane hydrocarbons in the Arctic boundary layer. *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 3217-3229.
- Hsieh Lien-Te, Yang Hsi-Hsien and Chen Ho-Wen. Ambient BTEX and MTBE in the neighborhoods of different industrial parks in Southern Taiwan. *Journal of Hazardous Materials*, 128 (2006) 106-115.
- IARC. International Agency for Research on Cancer. <http://monographs.iarc.fr/>. Última consulta en noviembre del 2011).
- Klöpffer Walter and Wagner Burkhard O. Atmospheric degradation of organic substances, 2007: Wiley-VCH.
- Kroll Jesse H., Ng Nga L., Murphy Shane M., Flagan Richard C. and Seinfeld John H. Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation. *Environmental Science and Technology*, 40 (2006) 1869-1877.
- Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Maso M. Dal, Lauri A., Kerminen V.-M., Birmili W. and McMurry P.H. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Sciences*, 35 (2004) 143-176.

- Langer Sarka, Moldanová Jana, Arrhenius Karine, Ljungström Evert and Ekberg Lars. Ultrafine particles produced by ozone/limonene reactions in indoor air under low/closed ventilation conditions. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 4149-4159.
- Latella A., Stani G., Cobelli L., Duane M., Junninen H., Astorgaan C. and Larsen B.R. Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003. *Journal of Chromatography A*, 1071 (2005) 29-39.
- Leuchner Michael and Rappenglück Bernhard. VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II. *Atmospheric Environment*, 44 (2010) 4056-4067.
- Ley 38/1972 de 22 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico. *Boletín Oficial del Estado*, 309, 23031-23034.
- Ley 8/2002 de 18 de diciembre, de protección del ambiente atmosférico de Galicia. *Diario Oficial de Galicia*, 252, 18009-18025.
- Ley 16/2002 de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. *Boletín Oficial del Estado*, 157, 23910-23927.
- Ley 34/2007 de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. *Boletín Oficial del Estado*, 275, 46962-46987.
- Lim Yong Bin and Ziemann Paul J. Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO_x. *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 9229-9236.
- Linares-Gil Cristina and Díaz-Jiménez Julio. El ozono como contaminante y sus efectos sobre la salud y el Medio Ambiente. *Ecosostenible*, número 4, junio 2005 (2005) 3-8.
- Liu Junfeng, Mu Yujing, Zhang Yujie, Zhang Zhimin, Wang Xiaoke, Liu Yanjuan and Sun Zhenquan. Atmospheric levels of BTX compounds during the 2008 Olympic games in the urban area of Beijing. *Science of the Total Environment*, 408 (2009) 109-116.
- Madruga David Galán and Patier Rosalía Fernández. Implicación de los NO_x en la química atmosférica. *Revista Electrónica de Medioambiente*, 2 (2006) 90-103.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos_organicos_volatiles.aspx. (Última consulta en mayo del 2012).
- Martín-Reviejo Monserrat and Wirtz Klaus. Is benzene a precursor for secondary organic aerosol? *Environmental Science and Technology*, 39 (2005) 1045-1054.
- Mazzeo Nicolás A., Venegas Laura E. and Choren Hipólito. Analysis of NO, NO₂, O₃ and NO_x concentrations measured at a green area of Buenos Aires City during wintertime. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 3055-3068.
- Na Kwangsam, Kim Yong Pyo and Moon Kil Choo. Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere. *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 733-742.
- Namdeo Anil and Stringer Claire. Investigating the relationship between air pollution, health and social deprivation in Leeds, UK. *Environment International*, 34 (2008) 585-591.
- Navazo M., Durana N., Alonso L., García J.A., Ilardia J.L., Gómez M.C. and Gangoiti G. Caracterización de compuestos orgánicos volátiles atmosféricos en áreas industriales, urbanas y rurales de la C.A.V. 1995-2003. <http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r49-387/es/>, (2005).

- Orozco-Barrenetxea Carmen, Pérez-Serrano Antonio, González-Delgado M^a Nieves, Rodríguez-Vidal Francisco Javier and Alfayate-Blanco José Marcos. Contaminación Ambiental: una visión desde la química, 2002: Thomson Ed. (España).
- Pandey Sudhir-Khmer, Kim Ki-Hyun, Cheng Soo-Yeoun, Cho S.-J., Kim M.-Y. and Shon Zang-Ho. Long-term study of NO_x behavior at urban roadside and background locations in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 607-622.
- Parra M.A., Elustondo D., Bermejo R. and Santamaría J.M. Quantification of indoor and outdoor volatile organic compounds (VOCs) in pubs and cafés in Pamplona, Spain. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 6647-6654.
- Pey Jorge. Caracterización físico-química de los aerosoles atmosféricos en el Mediterráneo Occidental. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña (2007).
- Pey J., Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Putaud J.P. and Van Dingenen R. Source apportionment of urban fine and ultra fine particle number concentration in a Western Mediterranean city. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 4407-4415.
- Pilidis Georgios A., Karakitsios Spyros P. and Kassomenos Pavlos A. BTX measurements in a medium-sized European city. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 6051-6065.
- Pires J.C.M., Sousa S.I.V., Pereira M.C., Alvim-Ferraz M.C.M. and Martins F.G. Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis-Part I: SO₂ and PM₁₀. *Atmospheric Environment*, 42 (2008a) 1249-1260.
- Pires J.C.M., Sousa S.I.V., Pereira M.C., Alvim-Ferraz M.C.M. and Martins F.G. Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis-Part II: CO, NO₂ and O₃. *Atmospheric Environment*, 42 (2008b) 1261-1274.
- Pujadas M., Plaza J., Gómez-Moreno F. J., Rodríguez-Maroto J., Coz E. and Artíñano B. Characterization of particle growth during a winter pollution episode in a suburban site. *Chemical Engineering Transactions*, 10 (2006) 59-64.
- Rao Padma, Ankam S., Ansari M., Gavane A. G., Kumar A., Pandit V. I. and Nema P. Monitoring of Hydrocarbon Emissions in a Petroleum Refinery. *Environmental Monitoring and Assessment*, 108 (2005) 123-132.
- Ras Maria Rosa, Borull Francesc and Marcé Rosa María. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 28 (2009) 347-361.
- Real Decreto 1073/2002 de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. *Boletín Oficial del Estado*, 260, 38020-38033.
- Real Decreto 117/2003 de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades. *Boletín Oficial del Estado*, 33, 5030-5041.
- Real Decreto 1796/2003 de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente. *Boletín Oficial del Estado*, 11, 1071-1081.
- Real Decreto 227/2006 de 24 de febrero, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos. *Boletín Oficial del Estado*, 48, 7776-7781.

- Real Decreto 812/2007 de 22 de junio, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos. *Boletín Oficial del Estado*, 150, 27171-27177.
- Real Decreto 100/2011 de 28 de enero, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación. *Boletín Oficial del Estado*, 25, 9540-9568.
- Real Decreto 102/2011 de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. *Boletín Oficial del Estado*, 25, 9574-9626.
- Registro Gallego de Emisiones (REGADE). www.medioambiente.xunta.es. (Última consulta realizada en marzo de 2012).
- Resolución de 11 de septiembre de 2003 de la Secretaría General de Medio Ambiente, por la que se dispone la publicación del Acuerdo de 25 de julio de 2003, del Consejo de Ministros, por el que se aprueba el Programa nacional de reducción progresiva de emisiones nacionales de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV) y amoníaco (NH₃). *Boletín Oficial del Estado*, 228, 34828-34837.
- Resolución de 14 de enero de 2008 de la Secretaría General para la Prevención de la Contaminación y el Cambio Climático, por la que se publica el Acuerdo de 7 de diciembre de 2007, del Consejo de Ministros, por el que se aprueba el II Programa Nacional de Reducción de Emisiones, conforme a la Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos. *Boletín Oficial del Estado*, 25, 5254-5262.
- Rodríguez S., Van Dingenen R., Putaud J. P., Martins-Dos Santos S., Roselli D. Nucleation and growth of new particles in the rural atmosphere of Northern Italy- Relationship to air quality monitoring. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 6734-6746.
- Rodríguez S., Van Dingenen R., Putaud J.P., Dell'Acqua A., Querol X., Alastuey A., Pey J., Harrison R. M., Ho K. F., Chenery S., Tardivo R., Gemelli V. and Scarnato B.. A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine PM_{2.5} aerosols in Milan, Barcelona & London. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (2007) 2217-2232.
- Roukos Joelle, Riffault Véronique, Locoge Nadine and Plaisance Hervé. VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations. *Environmental Pollution*, 157 (2009) 3001-3009.
- Russo R.S., Zhou Y., White M.L., Mao H., Talbot R. and Sive B.C. Multi-year (2004-2008) record of nonmethane hydrocarbons and halocarbons in New England: seasonal variations and regional sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (2010) 4909-4929.
- Sadanaga Yasuhiro, Shibata Satoshi, Hamana Minoru, Takenaka Norimichi and Bandow Hiroshi. Weekday/weekend difference of ozone and its precursors in urban areas of Japan, focusing on nitrogen oxides and hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 4708-4723.
- Samet Jonathan M., Dominici Francesca, Currier Frank C., Coursac Ivan and Zeger Scott L. Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. cities, 1987-1994. *The New England Journal of Medicine*, 343 (2000) 1742-1749.
- Sauvage S., Plaisance H., Locoge N., Wroblewski A., Coddeville P. and Galloo J.C. Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons on three French rural areas. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 2430-2441.
- Schwartz Joel. How sensitive is the association between ozone and daily deaths to control for temperature? *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 171 (2005) 627-631.

- Sicard Pierre, Dalstein-Richier Laurence and Vas Nicolas. Annual and seasonal trends of ambient ozone concentration and its impact on forest vegetation in Mercantour National Park (South-eastern France) over the 2000-2008 period. *Environmental Pollution*, 159 (2011) 351-362.
- Slowik J. G., Stroud C., Bottenheim J. W., Brickell P. C., Chang R. Y.-W., Liggio J., Makar P. A., Martin R. V., Moran M. D., Shantz N. C., Sjostedt S. J., van Donkelaar A., Vlasenko A., Wiebe H. A., Xia A. G., Zhang J., Leaitch W. R., and Abbatt J. P. D. Characterization of a large biogenic secondary organic aerosol event from eastern Canadian forests. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (2010) 2825-2845.
- Smidt S., Bauer H., Pogodina O. and Puxbaum H. Concentrations of ethene and formaldehyde at a valley and a mountain top site in the Austrian Alps. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 4087-4091.
- Song Cheng, Na Kwangsam, Warren Bethany, Malloy Quentin and Cocker David R. Impact of propene on secondary organic aerosol formation from m-xylene. *Environmental Science and Technology*, 41 (2007a) 6990-6995.
- Song Cheng, Na Kwangsam, Warren Bethany, Malloy Quentin and Cocker David R. Secondary organic aerosol formation from m-xylene in the absence of NO_x. *Environmental Science and Technology*, 41 (2007b) 7409-7416.
- Song Cheng, Na Kwangsam, Warren Bethany, Malloy Quentin and Cocker David R. Secondary organic aerosol formation from the oxidation of p- and o-xylene. *Environmental Science and Technology*, 41 (2007c) 7403-7408.
- Sorribas M., de la Morena B. A., Wehner B., López J. F., Prats N., Mogo S., Wiedensohler A. and Cachorro V. E. On the sub-micron aerosol size distribution in a coastal-rural site at El Arenosillo Station (SW-Spain). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11 (2011) 3813-3856.
- Stutz Jochen, Wong Kam Weng, Lawrence Laura, Ziemba Luke, Flynn James H., Rappenglück Bernhard and Lefer Barry. Nocturnal NO₃ radical chemistry in Houston, TX. *Atmospheric Environment*, 44 (2009) 4099-4106.
- Truc Vo Thi Quynh and Oanh Nguyen Thi Kim. Roadside BTEX and other gaseous air pollutants in relation to emission sources. *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 7685-7697.
- US EPA. United States Environmental Protection Agency. <http://www.epa.gov/ttn/uatw/188polls.txt>. (1999).
- Van-Dingenen Rita, Dentener Frank J., Raes Frank, Krol Maarten C., Emberson Lisa and Cofala Janusz. The global impact of ozone on agricultural crop yields under current and future air quality legislation. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 604-618.
- Vega Elizabeth, Sánchez-Reyna Gabriela, Mora-Perdomo Virginia, Iglesias Gustavo Sosa, Arriaga José Luis, Limón-Sánchez Teresa, Escalona-Segura Sergio and Gonzalez-Avalos Eugenio. Air quality assessment in a highly industrialized area of Mexico: Concentrations and sources of volatile organic compounds. *Fuel*, 90 (2011) 3509-3520.
- Vlachokostas Ch., Nastis S. A., Achillas Ch., Kalogeropoulos K., Karmiris I., Moussiopoulos N., Chourdakis E., Banias G. and Limperi N. Economic damages of ozone air pollution to crops using combined air quality and GIS modelling. *Atmospheric Environment*, 44 (2010) 3352-3361.
- Wheeler Amanda, Zanobetti Antonella, Gold Diane R., Schwartz Joel, Stone Peter and Suh Helen H. The relationship between ambient air pollution and heart rate variability differs for individuals with heart and pulmonary disease. *Environmental Health Perspectives*, 114 (2006) 560-566.

- WHO. World Health Organization. Air quality guidelines for Europe. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe. *WHO Regional Publications*, European Series, No. 23 (1987).
- WHO. World Health Organization. Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 2000. *WHO Regional Publications*, European Series, No. 91 (2000).
- WHO. World Health Organization. Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Actualización mundial 2005. World Health Organization. <http://www.euro.who.int/Document/E87950.pdf>, (2005).
- WHO. World Health Organization. Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0006/78657/E88189.pdf, (2006).
- Yara-Moreira-dos-Santos Celeste, de Almeida-Azevedo Débora and Aquino-Neto Francisco Radler de. Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station. *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 1247-1257.
- Zhu Xianlei, Fan Zhihua (Tina), Wu Xiangmei, Meng Qingyu, Wang Sheng-wei, Tang Xiaogang, Ohman-Strickland Pamela, Georgopoulos Panos, Zhang Junfeng, Bonanno Linda, Held Joannand and Lioy Paul. Spatial variation of volatile organic compounds in a "Hot Spot" for air pollution. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 7329-7338.

CAPÍTULO II. OBJETIVOS

Esta tesis doctoral se engloba en una de las líneas de investigación del grupo de Química Analítica Aplicada del Departamento de Química Analítica de la Universidade da Coruña, que trata sobre el desarrollo y aplicación de metodologías analíticas para la determinación de compuestos orgánicos en diferentes matrices de interés medioambiental.

La Comisión Europea sobre Calidad del Aire inició un importante proceso de desarrollo legislativo enfocado a la mejora de la calidad del aire de su territorio a partir de la década de los 90, estableciendo unos valores límite para contaminantes atmosféricos como óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de azufre, ozono, material particulado y benceno.

El objetivo fundamental de esta memoria es conocer la calidad del aire en un área suburbana de A Coruña en la que se dispone de una estación de medida de la calidad del aire, prestando especial atención a los compuestos orgánicos volátiles precursores de ozono.

Los COV son de los compuestos orgánicos mayoritarios en la atmósfera cuyo interés de determinación radica en su toxicidad (algunos de ellos con propiedades cancerígenas), en el papel clave que juegan en la formación de oxidantes fotoquímicos (precursores de ozono) y por ello las recomendaciones que aparecen en la normativa en cuanto a su monitorización y por último en la obligatoriedad de la vigilancia de alguno de ellos como el benceno.

La estación de medida de la calidad del aire pertenece al Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidad de A Coruña y recoge datos en tiempo real durante un largo período de tiempo. En esta tesis se realiza un estudio e interpretación de los datos obtenidos y aunque existan datos de calidad del aire en diferentes zonas de Galicia (procedentes de estaciones de vigilancia de la calidad del aire), el estudio temporal que aquí se presenta es pionero en Galicia en cuanto a la determinación de los COV recomendados medir en la legislación y en cuanto al estudio simultáneo junto con gases y partículas en una zona suburbana-rural.

Los objetivos del trabajo son:

- ✓ Estudiar la meteorología de la zona (temperatura, humedad relativa, radiación solar, presión y precipitación) comparándola con los valores climatológicos normales de Galicia
- ✓ Realizar la evaluación de la calidad de aire de la zona mediante el estudio de los niveles, perfiles y cumplimiento de la legislación

- ✓ Determinar los niveles de compuestos orgánicos volátiles, gases y partículas, así como estudiar su evolución temporal (anual, estacional, mensual, semanal y diaria)
- ✓ Estudiar la influencia de la meteorología en los niveles y evoluciones de los diferentes contaminantes estudiados
- ✓ Determinar los COV que más contribuyen a la formación de ozono y el grado de actividad fotoquímica existente
- ✓ Identificar las fuentes de contaminación de COV y su contribución a la calidad del aire mediante la interpretación de los datos y la realización de sencillas técnicas quimiométricas.

CAPÍTULO III. DETERMINACIÓN DE COV EN AIRE

Se recoge un resumen bibliográfico de las principales técnicas de muestreo y análisis de COV en aire ambiente.

ÍNDICE

III.1	INTRODUCCIÓN.....	55
III.2	MUESTREO	55
III.2.1	MUESTREO EN RECIPIENTES.....	55
III.2.2	ENRIQUECIMIENTO EN ADSORBENTES SÓLIDOS.....	57
III.2.3	MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA.....	60
III.3	TÉCNICAS DE DESORCIÓN.....	60
III.4	ANÁLISIS DE COV	63
III.5	CONCLUSIONES	70
III.6	BIBLIOGRAFÍA	70

III.1 INTRODUCCIÓN

En general, las bajas concentraciones de COV en aire ambiente no permiten su determinación directa con los detectores disponibles y la captación de muestras tiene que hacerse por tanto, mediante técnicas de muestreo integradas con preconcentración selectiva de los analitos antes del análisis, para alcanzar límites de detección aceptables (Ras *et al.*, 2009a).

Los métodos para la determinación de estos compuestos se pueden dividir en *off-line* y *on-line*. Los primeros incluyen una captación de los contaminantes en el punto de muestreo y el posterior transporte de las muestras al laboratorio para su análisis. El método *on-line* tiene la ventaja sobre el anterior de que la captación y el análisis se produce en el propio lugar del muestreo, por lo que no necesita transporte de muestras evitándose así la posible contaminación de éstas.

III.2 MUESTREO

Los sistemas comúnmente empleados para el muestreo de COV pueden dividirse en dos tipos: sistemas que necesitan enriquecimiento de los compuestos antes del análisis (muestreo en recipientes) y sistemas que combinan preconcentración con muestreo (enriquecimiento en sólidos adsorbentes).

III.2.1 MUESTREO EN RECIPIENTES

Los tipos de recipientes más empleados para el muestreo de COV son las bolsas o los recipientes metálicos de acero inoxidable (Ras *et al.*, 2009b). Estos recipientes pueden usarse repetidamente después de una limpieza exhaustiva previo y después del muestreo. Antes de su determinación es necesaria una preconcentración de los analitos.

Bolsas

Comercialmente están disponibles diferentes tipos de bolsas para muestreo, dependiendo del material de fabricación:

Las bolsas de fluoruro de polivinilo (PVF, *PolyVinyl Fluoride*) están patentadas por DuPont™ y se conocen como bolsas Tedlar®. El volumen disponible de estas bolsas es de 1, 2, 5 y 10 litros. Su uso está recomendado por el método para la determinación de COV denominado TO-3 (Método para la determinación de compuestos orgánicos volátiles en aire ambiente usando técnicas de preconcentración criogénica y

cromatografía de gases con detección de ionización de llama y captura electrónica) (EPA, 1984).

Las bolsas de politetrafluoroetileno (PTFE, *PolyTetraFluoroEthylene*), también están patentadas por DuPont® y se conocen con el nombre de bolsas Teflon®.

Las bolsas Nalophan, de tereftalato de polietileno, se usan generalmente para la toma de muestra de olores (Beghi y Guillot, 2008; Davoli *et al.*, 2003).

Las bolsas presentan ventajas como la simplicidad de uso, bajo coste y disponibilidad en varios tamaños (desde 500 mL hasta 100 L) (Kumar y Vídém, 2007; Ras *et al.*, 2009a). Las desventajas son que los compuestos pueden volverse inestables después de 24-48 horas (Ras *et al.*, 2009a), son frágiles (explosión o perforación) (Cariou y Guillot, 2006), y algunas bolsas pueden permitir la difusión de humedad cuando existe una diferencia de humedad entre el exterior y su interior (Cariou y Guillot, 2006).

Recipientes metálicos o “*Canisters*”

Los *canisters* son recipientes de acero inoxidable en los que previamente a la recogida de la muestra se les elimina el aire. El uso de *canisters* está referenciado en varios métodos de la EPA: TO-12 (Método para la determinación de compuestos orgánicos no metánicos en aire ambiente usando preconcentración criogénica y detección de ionización de llama) (EPA, 1999a), TO-14A (Determinación de compuestos orgánicos volátiles en aire ambiente usando *canisters* especialmente preparados con subsecuente análisis por cromatografía de gases) (EPA, 1999b) y TO-15 (Determinación de compuestos orgánicos volátiles en aire recogidos en *canisters* especialmente preparados y analizados por cromatografía de gases/espectrometría de masas) (EPA, 1999c). Para muestreo de COV en aire ambiente los más utilizados son los de la marca SUMMA® de 6L (Borbon *et al.*, 2004; Chang *et al.*, 2005a; Farmer *et al.*, 1994; Hellén *et al.*, 2006; Ho y Lee, 2002; Liu *et al.*, 2008; Na *et al.*, 2003; Rodolfo-Sosa *et al.*, 2009). También se utilizan de menor volumen, 2L (Baker *et al.*, 2008; Barletta *et al.*, 2005).

Su elevado coste, los procedimientos laboriosos de limpieza y la posibilidad de producirse ciertas reacciones químicas y adsorción de gases y partículas en las paredes del recipiente, sobre todo cuando se recogen muestras en atmósferas contaminadas, limita su aplicabilidad (Alonso *et al.*, 1999). Para minimizar la reactividad de la superficie interna, los *canisters* son tratados con una película de óxido de cromo y níquel o con una fina capa de sílice fundida (Ras *et al.*, 2009a).

III.2.2 ENRIQUECIMIENTO EN ADSORBENTES SÓLIDOS

La adsorción en sólidos adsorbentes es una técnica muy empleada que combina preconcentración y muestreo (Ras *et al.*, 2009a). Los contaminantes son retenidos en el adsorbente, concentrándose al mismo tiempo y el muestreo puede hacerse de forma activa, bombeando un volumen determinado de aire ambiente a través de un tubo relleno de adsorbente o de forma pasiva mediante las técnicas de muestreo pasivas, también denominadas técnicas de difusión. Ambas consisten en la adsorción de los analitos en una trampa de adsorbente sólido, la cual es desorbida antes del análisis.

El muestreo pasivo consiste en el paso de las moléculas de gas hacia el adsorbente solamente por difusión molecular, que es función de la temperatura del aire y de la presión. Esta dependencia permite el cálculo de la concentración promedio ponderada en el tiempo mediante la ley de Fick (Lozano *et al.*, 2009). Las ventajas que presenta son la simplicidad de uso y su pequeño tamaño (Ras *et al.*, 2009a), el bajo coste, la no necesidad de bombas o flujómetros así como la no necesidad de fuentes de energía para su operación (Seethapathy *et al.*, 2008), pudiéndose emplear un gran número de unidades simultáneamente recopilando información sobre la distribución espacial (Lozano *et al.*, 2009). Por contra, solo puede ofrecer una concentración media de los analitos en el tiempo de exposición que el captador ha estado operativo y no cortas variaciones en las concentraciones de éstos.

Este tipo de muestreo es muy utilizado en todo el mundo ya que está referenciado en diferentes organizaciones tales como la EPA, la Organización Internacional para Estandarización (ISO, *International Organization for Standardization*) (ISO 16200-2 e ISO 16017-2), el Comité Europeo de Normalización (CEN, *European Committee for Standardization*) (EN 482:2006, EN 13528-3:2003) y la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) (UNE-EN ISO 16017-2:2004).

Comercialmente existen diferentes tipos de muestreadores pasivos para la determinación de COV. Los más utilizados son los Radiello™, patentados por Fondazione Salvatore Mauregi-IRCCS (Padova, Italia) y los OVM (*Organic Vapor Monitor*) de 3M™ (Minnesota, EEUU).

El muestreo activo es el más empleado por los investigadores ya que presenta una gran ventaja frente al muestreo pasivo: la posibilidad de automatización (Ras *et al.*, 2009b), aunque la toma de muestra con captadores pasivos ha ido aumentando en los últimos años debido a las ventajas que presenta.

En la tabla III.1 se resumen algunas de las principales ventajas e inconvenientes de ambos tipos de muestreo y de los métodos *on-line*, que es un tipo de muestreo activo.

Tabla III.1. Ventajas e inconvenientes de las técnicas de medida de COV

	Ventajas	Inconvenientes
Muestreadores pasivos	Muy bajo coste	No siempre es posible la automatización
	No se necesitan bombas ni flujómetros	No útiles para algunos contaminantes
	Dispositivos pequeños y sencillos	Se obtienen medias mensuales o semanales
	Útiles para estudios base	Requiere análisis en el laboratorio
Muestreadores activos	Posibilidad de automatizar el análisis	Trabajo intensivo
	Bajo coste	Requiere análisis en el laboratorio
	Fácil de operar	Requiere el uso de bombas y flujómetros
Analizadores automáticos	Datos horarios	Complejos
	Información en tiempo real	Costosos

La selección del adsorbente a utilizar para el muestreo es importante y depende de:

- el volumen de aire que se puede pasar la través del mismo sin que se produzca saturación de los compuestos de interés
- la estabilidad de los compuestos sobre el adsorbente durante la toma de muestra, el almacenamiento y la desorción
- las bajas señales de fondo que produce
- su afinidad por el vapor de agua
- la eficiencia en la desorción de los compuestos retenidos

El comportamiento del adsorbente en el proceso de desorción también es un factor muy importante la la hora de seleccionarlo para una aplicación determinada.

Existen multitud de adsorbentes en el mercado, pero se pueden clasificar dentro de tres categorías: materiales inorgánicos, adsorbentes con base carbón y polímeros orgánicos porosos.

Los materiales inorgánicos como el gel de sílice, las zeolitas o la alúmina son poco utilizados debido a su afinidad por el agua (Dettmer y Engewald, 2002).

Los adsorbentes de base carbón se pueden subclasificar en carbón activo, tamiz molecular de carbono y carbón negro grafitizado. El carbón activo se obtiene de la carbonización de materiales biológicos (madera, lignito,...), el tamiz molecular se

produce a partir de la pirólisis de polímeros orgánicos y se comercializa con nombres como Carboxen o Carbosieve. El carbón negro grafitizado se hace a partir de hollín (producido a partir de petróleo o gas natural) en una atmósfera inerte a temperaturas sobre los 2700 °C y se comercializan como Carbotrap o Carbograph (Dettmer y Engewald, 2002).

Otro de los adsorbentes muy utilizados es el carbón activo y su uso se aplica normalmente seguido de desorción de los analitos con disolventes (Ras *et al.*, 2009a).

Los adsorbentes de base carbonada: Carbotrap (Lai *et al.*, 2004), Carbopack, Carbograph, Carbosieve, Carboxen, etc., se utilizan especialmente para compuestos muy volátiles, de bajo peso molecular, pero presentan el inconveniente de obtener recuperaciones bajas para compuestos en el rango de ppbv debido al fuerte poder de adsorción de estos adsorbentes. Son muy utilizados para el muestreo pasivo (Strandberg *et al.*, 2006; Wideqvist *et al.*, 2003).

Los polímeros orgánicos porosos son sintéticos y existe un gran número de éstos que difieren en el área superficial y la polaridad. Existen varios adsorbentes pertenecientes a esta categoría: Tenax®, Chromosorb®, Porapak®.

El Tenax® (óxidos de polifenilos) es uno de los adsorbentes más usados para el muestreo, principalmente activo, de COV en aire debido a la baja afinidad por el vapor de agua y a su alta estabilidad (350 °C), dando lugar a un bajo sangrado durante la desorción térmica. Presenta algunas limitaciones como la baja capacidad para la adsorción de compuestos orgánicos ligeros (de puntos de ebullición inferiores a 80 °C) y la degradación de la matriz polimérica como consecuencia de la exposición al ozono y a otros contaminantes atmosféricos. También se utiliza para muestreo pasivo (Bruno *et al.*, 2007; Wideqvist *et al.*, 2003).

En el muestreo activo son muy comunes las combinaciones de varios adsorbentes para el muestreo de compuestos con un amplio rango de volatilidades. Se pueden preparar trampas dobles (McClenny y Colón, 1998; Ras-Mallorquí *et al.*, 2007), triples (Dodson *et al.*, 2008; Fernández-Villarrenaga *et al.*, 2004; Lai *et al.*, 2004; Gallego *et al.*, 2010) e incluso múltiples capas de adsorbentes (Latella *et al.*, 2005).

III.2.3 MICROEXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA

La microextracción en fase sólida (SPME, *Solid Phase Microextraction*) fue desarrollada en los años 90 y consiste en poner en contacto la muestra con una fibra de sílice fundida recubierta con un material adsorbente, donde el analito es adsorbido selectivamente sobre la superficie de ésta, produciéndose un equilibrio entre la matriz y la fase estacionaria (Demeestere *et al.*, 2007). Es una técnica de uso reciente que incorpora muestreo y enriquecimiento en un sólo paso, es simple, de bajo coste, fácilmente automatizable (Wei *et al.*, 2004) y libre de disolventes (Koziel y Novak, 2002). Los materiales utilizados para la extracción están disponibles en una gran variedad de polaridades, pero el polidimetilsiloxano (PDMS) es el más utilizado. Presenta el inconveniente de que la constante de equilibrio es baja para compuestos altamente volátiles por lo que se usa en combinación con otros adsorbentes (Dettmer y Engewald, 2002).

Davoli y sus colaboradores (Davoli *et al.*, 2003) utilizan diferentes tipos de fibras (PDMS, PDMS/carboxen 85 y DVB (divinilbenceno)/carboxen/PDMS) para preconcentrar COV procedentes del muestreo de emisiones odoríficas de vertederos en bolsas Nalophan.

III.3 TÉCNICAS DE DESORCIÓN

Una vez que están los compuestos retenidos en el adsorbente es necesaria una nueva etapa, la desorción, para poder introducir los analitos de interés en el sistema cromatográfico. La desorción puede realizarse mediante extracción con disolventes o usando la desorción térmica.

Ramírez *et al.* (2010) compararon ambas técnicas de desorción. En el primer método utilizaron carbón activo como adsorbente para el muestreo y a continuación utilizaron 1 mL de sulfuro de carbono (CS₂) para la desorción. En el segundo método utilizaron Tenax® TA y Carbograph 1TD como adsorbentes para el muestreo de los COV y a continuación se utilizó la desorción térmica. Los resultados obtenidos mostraron que el método de desorción térmica presenta mejor repetibilidad, recuperación y límites de detección y cuantificación. Sin embargo, los blancos de Tenax® TA y Carbograph 1TD mostraron señal para 21 de los 90 compuestos analizados, mientras que para la extracción con disolvente solamente el hexano y el benceno mostraron señal y las concentraciones de los compuestos analizados fueron un poco superiores con el método de desorción térmica.

Extracción con disolventes

La extracción con disolventes es la mejor técnica de desorción para analitos térmicamente lábiles y presenta la ventaja del bajo coste debido a que no es necesario equipamiento caro, pero presenta la limitación por pérdidas de muestra, además de la posterior concentración del disolvente para conseguir un límite de detección aceptable. El disolvente más empleado es el CS₂ (Beckerman *et al.*, 2008; Rafiqul-Hoque *et al.*, 2008) que presenta buena solubilidad para muchos analitos y muy baja respuesta en el detector FID. Sin embargo presenta el inconveniente de riesgo para la salud humana, debido a que produce alteraciones en el sistema nervioso central y periférico, y para el medioambiente (Ras *et al.*, 2009b). También se utiliza el CS₂ mezclado con otros disolventes como acetona (Zhu *et al.*, 2008).

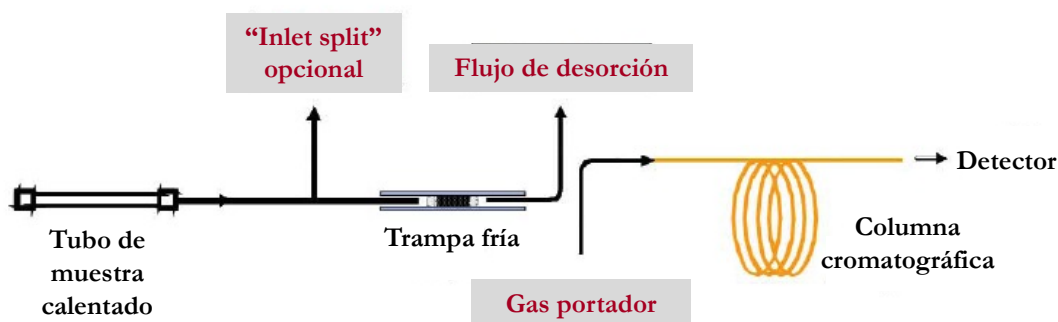
Desorción térmica

La desorción térmica es una técnica que permite extraer los compuestos volátiles de una matriz no volátil (el adsorbente) calentando la matriz/muestra en una corriente de gas inerte. Esta es la técnica preferida para la transferencia de la muestra desde el tubo adsorbente hasta la columna del cromatógrafo, ya que permite automatizar el análisis. La principal ventaja es que todo el material preconcentrado puede recuperarse para su determinación analítica.

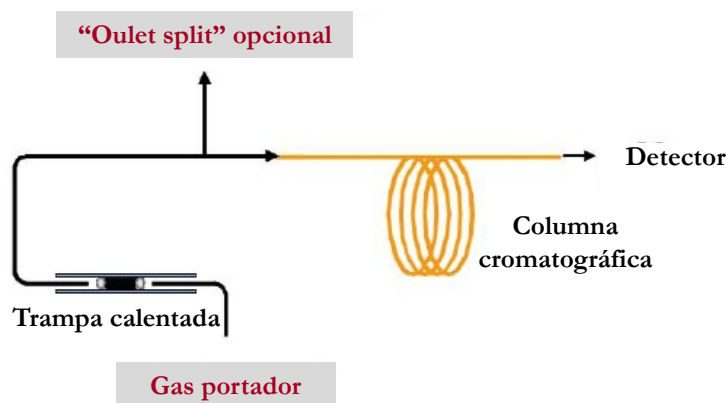
Cuando se muestrea con tubos adsorbentes, el adsorbente puede ser desorbido directamente al cromatógrafo. Sin embargo, este es un proceso rápido y podría crear una banda ancha en la columna cromatográfica, reduciendo drásticamente la resolución. Consecuentemente, es necesario un nuevo paso de desorción: los analitos se desorben del primer adsorbente y se recolectan en una trampa enfriada del mismo tipo de adsorbente que a continuación se calienta para inyectar en la columna (McClenny y Colón, 1998). Las trampas tienen las mismas características que las columnas, construídas con sílice fundida. La principal ventaja de éstas es que el flujo requerido para desorber los analitos es compatible con los flujos de las columnas capilares usadas para la cromatografía de gases. La única desventaja de la desorción térmica es el coste inicial del equipamiento.

En la figura III.1 se muestra un esquema del proceso de desorción térmica. Este término se refiere normalmente a un proceso en dos etapas. En la primera etapa, se calienta el tubo de muestra, el cual puede contener un adsorbente con los analitos de interés (para el muestreo *off-line*) o estar vacío y únicamente actuar como conducto a través del cual pasa la muestra de aire (en el caso del muestreo *on-line*). Un flujo de gas

portador transporta los analitos hasta la trampa que está fría. Esta trampa retiene y concentra los analitos. En el segundo paso, la trampa se calienta rápidamente y el gas portador transporta los analitos desorbidos al cromatógrafo de gases donde tiene lugar la separación de éstos.



Etapa 1



Etapa 2

Figura III.1. Esquema de la desorción térmica

Trampas

Las trampas de adsorbentes se utilizan tanto en métodos *off-line* como *on-line*. En el método *off-line* se utiliza como una segunda etapa de preconcentración necesaria para reorientar los analitos a la columna analítica.

En la trampa criogénica se concentran los contaminantes atmosféricos de interés por enfriamiento a muy baja temperatura ($-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Demeestere *et al.*, 2007). Las muestras se bombean a través de un tubo de vidrio y la trampa se calienta hasta la temperatura deseada pudiendo pasar los compuestos con un gas portador al cromatógrafo de gases. Para enfriar a tan bajas temperaturas se utiliza un enfriador como por ejemplo N_2 líquido (Chang *et al.*, 2009; Nian *et al.*, 2008; Ting *et al.*, 2009;

Tiwari *et al.*, 2010). La ventaja de esta técnica es que permite la captación de todo tipo de compuestos, incluidos los muy volátiles, y en el caso de temperaturas criogénicas, la práctica ausencia de reacciones secundarias. Sin embargo, los compuestos de elevado peso molecular pueden resultar difíciles de recuperar y puede haber interferencias en el análisis posterior por la captación simultánea de vapor de agua en muestras de aire húmedo. La retención criogénica se emplea principalmente como un método de preconcentración de contaminantes orgánicos volátiles (Dollard *et al.*, 2007; Durana *et al.*, 2002; Olson *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2006a; Yang *et al.*, 2005).

Otros sistemas de enfriamiento que se utilizan es el enfriamiento tipo Peltier, que no alcanza temperaturas tan bajas (en el rango -30 °C a 10 °C), siendo necesario la combinación con adsorbentes (Demeestere *et al.*, 2007).

También es posible el empleo de dióxido de carbono. Rodolfo-Sosa y sus colaboradores (2009) lo utilizaron para enfriar a 10 °C una trampa rellena con múltiples adsorbentes: tenax/alúmina activa/carbón activo, para el análisis de 30 COV.

III.4 ANÁLISIS DE COV

El elevado número y variedad de compuestos (cientos de compuestos en una muestra de aire de una zona urbana contaminada) y los bajos niveles de concentración en los que se encuentran muchos de ellos complica mucho el análisis (Gómez *et al.*, 2004) y requiere instrumentos de alta sensibilidad y resolución (Alonso *et al.*, 1999).

Las principales técnicas que se emplean son: la espectroscopía y la cromatografía de gases combinada con diversos tipos de detectores. Actualmente esta última es la más utilizada para la determinación de COV en el aire ambiente mientras que otras técnicas tienen un uso limitado (Dewulf y Langenhove, 2002).

Técnicas espectroscópicas

Es posible alcanzar una sensibilidad adecuada para la determinación de algunos COV de interés general mediante la utilización de sistemas ópticos como la espectroscopía de absorción óptica diferencial (DOAS, *Differential Optical Absorption Spectroscopy*). El sistema DOAS, registrado con el nombre OPSIS® está basado en la ley de Lambert-Beer. Consta de tres partes importantes: un emisor, un receptor y un analizador. El emisor envía un haz de luz al receptor que contiene una gama de longitudes de onda desde el ultravioleta hasta el visible (200-700 nm). Los hidrocarburos aromáticos por ejemplo, se detectan en el intervalo 250-290 nm, en el

que los principales gases interferentes son el oxígeno, el ozono y el dióxido de azufre (Avino y Manigrasso, 2008).

Diversas moléculas del agente contaminante absorben la luz de distintas longitudes de onda a lo largo de la trayectoria entre el emisor y el receptor. El receptor está conectado con el analizador que mide la intensidad de las diferentes longitudes de onda a lo largo de la trayectoria y convierte estas señales en las concentraciones para cada uno de los contaminantes gaseosos que son analizados (EPA, 2003).

Esta técnica permite analizar simultáneamente varios gases en el aire ambiente de forma continua y en tiempo real. Una de las ventajas fundamentales de esta técnica frente a los analizadores convencionales de gases es que no necesita gases de calibración ni prácticamente mantenimiento (Lee *et al.*, 2005), presenta un tiempo de respuesta rápido y bajos límites de detección (Badjagbo *et al.*, 2007), pero su aplicación se limita a un pequeño número de compuestos debido a los problemas de interferencias por solapamiento del espectro de absorción de otros compuestos (Lee *et al.*, 2005).

Por otra parte, su sensibilidad puede resultar insuficiente en algunos casos al no permitir preconcentración de muestras y esta técnica no mide concentración puntual, sino promedios sobre la longitud de atmósfera atravesada por el haz (Alonso *et al.*, 1999), por lo que hay pocos autores que utilizan esta técnica. En general, los COV medidos con el DOAS son los hidrocarburos aromáticos. Lee y sus colaboradores (2005) midieron BTX, Avino y Manigrasso (Avino y Manigrasso, 2008) midieron benceno y el tolueno y Peng y sus colaboradores midieron el grupo BTEX, además de trimetilbencenos (Peng *et al.*, 2008).

Técnicas cromatográficas

A pesar de los progresos realizados en las técnicas espectroscópicas para los análisis de COV, las técnicas mas utilizadas para el análisis de estos compuestos en aire ambiente se basan en la cromatografía de gases.

Para la identificación adecuada de los compuestos presentes en una mezcla, éstos deben separarse de forma correcta y la cantidad de materia que sale de la columna debe ser suficiente como para ser detectada por el sistema de detección utilizado.

Las columnas cromatográficas que se vienen empleando para análisis de COV son columnas tubulares abiertas (o capilares) de paredes recubiertas con gel de sílice como fase estacionaria (WCOT, *Wall Coated Open Tubular*), comercializadas con distintos nombres: AT-1, EC-1, BP-1, etc. (Dewulf y Langenhove, 2002) o columnas tubulares

abiertas de capa porosa con alúmina como fase estacionaria (PLOT, *Porous Layer Open Tubular*).

Para evitar el solapamiento de los picos experimentado en los cromatogramas de mezclas complejas, se desarrollan separaciones multidimensionales (bidimensionales), es decir, el uso de dos columnas cromatográficas en el mismo cromatógrafo. El poder de separación de la cromatografía de gases bidimensional es impresionante: sobre 550 picos de compuestos en el rango C₆-C₁₄ son aislados en un único análisis cromatográfico (Dewulf y Langenhove, 2002).

Para la identificación y/o cuantificación de cada uno de los compuestos individuales presentes, se utilizan una gran variedad de detectores: espectrometría de masas (MSD, *Mass Spectrometry Detector*), ionización de llama (FID, *Flame Ionization Detector*), captura electrónica (ECD, *Electron Capture Detector*) (empleado para la determinación de compuestos orgánicos halogenados) (Barletta *et al.*, 2005; Hellén *et al.*, 2006; Lai *et al.*, 2004) y fotoionización (PID, *Photoionization Detector*) entre otros. Salvo el detector de espectrometría de masas, no hay ningún detector que sea selectivo a todos los compuestos de interés. Pero el uso de este detector implica, en muchos casos, pérdida de sensibilidad, por ser un detector menos específico que los otros. Los detectores ECD y PID se caracterizan por una alta sensibilidad y selectividad pero por razones de coste, estabilidad, fácil mantenimiento y aplicabilidad general, el FID es uno de los detectores más utilizado en los sistemas de análisis (Slemr *et al.*, 2004), quizás por su carácter más universal.

Sistemas cromatográficos automáticos

Los métodos tradicionales para la medida de COV en aire ambiente comprenden la recolección de muestras en cartuchos rellenos de adsorbentes, fibras o recipientes, que tienen que ser transportados al laboratorio para el análisis. Por lo tanto, estos métodos consumen mucho tiempo (Badjagbo *et al.*, 2007) y con ellos no se podrían establecer los patrones de evolución temporal de las concentraciones de los diferentes COV, así como determinar sus valores máximos y promedios a lo largo de períodos de medida extensos. Para ello se requieren sistemas de medida automáticos, capaces de operar desatendidos, en forma continua o semicontinua. Además, los métodos tradicionales no son útiles para situaciones de emergencia, donde una respuesta rápida es crítica para las decisiones que se tienen que tomar en caso de vertidos químicos o combustiones de productos químicos, especialmente cuando la población puede estar en riesgo por la exposición a altos niveles de COV dañinos (Badjagbo *et al.*, 2007).

De interés creciente en la medida de COV es la utilización de cromatógrafos de gases automáticos, para observar la evolución temporal de las concentraciones. Proporcionan información frecuente (horaria por lo general) de la concentración de COV en períodos diarios-mensuales. En este caso se obtiene un valor integrado de concentración representativo de todo el período de muestreo. Básicamente consiste en un cromatógrafo de gases equipado con un sistema de preconcentración de la muestra, detectores específicos (ECD, FID, PID) y un sistema de adquisición de datos programable para controlar automáticamente la toma de muestra y las condiciones de operación del sistema (Derwent *et al.*, 2000; Durana *et al.*, 2002; Gómez *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2005).

Dentro de estos sistemas cromatográficos automáticos se encuentran los cromatógrafos de gases portátiles, equipados con detectores de alta sensibilidad (ECD ou PID). Se utiliza este tipo de cromatógrafo provisto de un detector PID para determinar compuestos aromáticos (como por ejemplo el grupo BTEX). La muestra de aire se bombea y concentra en una trampa rellena de adsorbente, proporcionando valores de concentración cada 15-30 minutos, dependiendo del tiempo de análisis requerido (Alonso *et al.*, 1999; Durana *et al.*, 2002). Esta técnica presenta algunos inconvenientes tales como: resolución cromatográfica relativamente baja, la selectividad puede ser insuficiente para la medida de COV en muestras de aire relativamente limpio: estaciones rurales, remotas, etc. (Alonso *et al.*, 1999). Entre las ventajas se encuentra el coste, si se compara con otros equipos automáticos.

En la tabla III.2 se muestra un resumen del tipo de método, muestreo, desorción, detección y los diferentes NMHC analizados, que se encuentran en la bibliografía.

Tabla III.2. Resumen de los diferentes métodos empleados para el análisis de NMHC en aire

Método	Muestreo	Adsorbentes/ Recipientes	Desorción	Análisis	Compuestos	Referencias
<i>Off-line</i>	Activo	Carbotrap + Carboxen 1000	DT	GC-FID	BTEX, trimetilbencenos	(McClenny y Colón, 1998)
<i>On-line</i>	Activo	-	-	GC- MS/FID	C ₂ -C ₈	(Derwent <i>et al.</i> , 2000)
<i>On-line</i>	Activo	-	DT	GC-FID	C ₂ -C ₁₀	(Durana <i>et al.</i> , 2002)
<i>On-line</i>	Activo	-	DT	GC-PID	BTEX	
<i>Off-line</i>	-	Canister	-	GC-FID	C ₂ -C ₇	(Barletta <i>et al.</i> , 2002)
<i>Off-line</i>	Activo	Canister	-	GC-MS	BTEX	(Ho y Lee, 2002)

DT: desorción térmica

TC: trampa criogénica

-No especificado

Tabla III.2. Resumen de los diferentes métodos empleados para el análisis de NMHC en aire (cont)

Método	Muestreo	Adsorbentes/ Recipientes	Desorción	Análisis	Compuestos	Referencias
Off-line	Pasivo (Radiello)	Carbograph 4	DT	GC-FID	BTEX	(Bomboi <i>et al.</i> , 2002)
Off-line	-	Canister	DT/TC	GC-MS	C ₃ -C ₆	(Gros <i>et al.</i> , 2003)
Off-line	Activo	Nalophan PDMS PDMS+carboxen 85 DVB+carboxen+ PDMS	-	GC-MS	Alcanos, alquenos y aromáticos	(Davoli <i>et al.</i> , 2003)
Off-line	-	Canister	-	GC-FID	C ₂ -C ₁₄	(Mugica <i>et al.</i> , 2003)
Off-line	-	Canister	-	GC-FID	C ₂ -C ₉	(Na <i>et al.</i> , 2003)
Off-line	Pasivo (OVM 3500)	Carbón activo	CS ₂	GC-FID	C ₆ -C ₁₃	(Schlink <i>et al.</i> , 2004)
Off-line	Activo	Carbotrap 300	DT	GC-FID	C ₂ -C ₁₅	(Lai <i>et al.</i> , 2004)
Off-line	Activo	Tenax TA	DT	GC-MS	C ₁ -C ₉	(Fernández-Villarrenaga <i>et al.</i> , 2004)
Off-line	Pasivo	SPME (Al ₂ O ₃)	DT	GC-MS	BTEX	(Wei <i>et al.</i> , 2004)
Off-line	Activo	Canister	-	-	C ₃ -C ₁₂	(Guo <i>et al.</i> , 2004)
On-line	-	-	-	LP-DOAS	BTX	(Lee <i>et al.</i> , 2005)
On-line	Activo	-	DT	GC-FID	BTX	(Lee <i>et al.</i> , 2005)
On-line	Activo	-	DT	GC-FID	NMHC	(Yang <i>et al.</i> , 2005)
Off-line	Pasivo	Carbón activo	DT	GC-FID	BTX	(Pilidis <i>et al.</i> , 2005)
Off-line	-	Canister	DT/TC	GC-MS	C ₂ -C ₈	(Chang <i>et al.</i> , 2005b)
Off-line	Activo	Bolsas tedlar	-	GC-FID GC-MS	C ₂ -C ₁₂	(Kawashima <i>et al.</i> , 2006)
Off-line	-	Canister	-	GC-FID	C ₂ -C ₇	(Hellén <i>et al.</i> , 2006)
Off-line	-	Canister	-	GC-MS	C ₂ -C ₁₀	(Guo <i>et al.</i> , 2006)
Off-line	Activo	Tenax TA	DT	GC-MS	C ₅ -C ₁₀	(Parra <i>et al.</i> , 2006)
On-line	Activo	Carboxen 1016 +carboxen 563 + carbosieve SIII	DT	GC-FID	C ₂ -C ₅	(Tanner <i>et al.</i> , 2006)
Off-line	-	Canister	DT/TC	GC- MS/FID	C ₂ -C ₉	(Wu <i>et al.</i> , 2006b)
Off-line	Activo	Carbón activo	CS ₂	GC-FID	C ₆ , C ₇ , BTEX y trimetilbencenos	(Khoder, 2007)
On-line	Activo	-	DT/TC	GC-FID	C ₂ -C ₈	(Dollard <i>et al.</i> , 2007)

DT: desorción térmica

TC: trampa criogénica

-No especificado

Tabla III.2. Resumen de los diferentes métodos empleados para el análisis de NMHC en aire (cont)

Método	Muestreo	Adsorbentes/ Recipientes	Desorción	Análisis	Compuestos	Referencias
Off-line	Activo	Tenax TA	DT	GC-MS	C ₇ -C ₁₂	(You <i>et al.</i> , 2007)
Off-line	-	Canister	DT/TC	GC-FID	C ₂ -C ₁₄	(Olson <i>et al.</i> , 2007)
Off-line	Activo	Carbograph 1 +carboxen 1000 Tenax +Carbograph 1TD	DT	GC-MS	BTEX	(Ras-Mallorquí <i>et al.</i> , 2007)
Off-line	Activo	Carbón activo	CS ₂	GC-FID	BTEX	(Truc y Oanh, 2007)
Off-line	activo	Canister	-	GC-MS/FID	C ₂ -C ₈	(Guo <i>et al.</i> , 2007)
Off-line	Pasivo (Radiello)	Carbograph 4	DT	GC-FID	Benceno	(Plaisance <i>et al.</i> , 2008)
Off-line	Pasivo (Radiello)	Carbón activo	DT	GC-MS	BTEX	(Iovino <i>et al.</i> , 2008)
Off-line	Pasivo	Carbón activo	CS ₂	GC-MS	C ₆ -C ₉	(Kume <i>et al.</i> , 2008)
Off-line	Pasivo (Radiello)	Carbograph 4	DT	GC-FID	Benceno	(Fondelli <i>et al.</i> , 2008)
Off-line	Pasivo	-	DT	GC-MS	C ₆ -C ₁₇	(Jia <i>et al.</i> , 2008)
Off-line	Pasivo (OVM 3500)	Carbón activo	acetona + CS ₂	GC-MS	BTEX	(Zhu <i>et al.</i> , 2008)
Off-line	Activo	Canister	DT/TC	GC-MS	C ₄ -C ₁₁	(Hoshi <i>et al.</i> , 2008)
Off-line	Activo	Tenax TA	DT	GC-MS	BTEX y trimetilbencenos	(Parra <i>et al.</i> , 2008)
Off-line	Pasivo	Canister		GC-FID	C ₂ -C ₆	(Khwaja y Narang, 2008)
On-line	activo	-	DT/TC	GC-MS	C ₄ -C ₁₀	(Nian <i>et al.</i> , 2008)
On-line	Activo	-	-	GC-MS/FID	C ₂ -C ₁₀	(Song <i>et al.</i> , 2008)
Off-line	-	Canister	-	GC-FID	C ₂ -C ₈	(Baker <i>et al.</i> , 2008)
Off-line	-	Canister	DT/TC	GC-MS/FID	C ₂ -C ₉	(Barletta <i>et al.</i> , 2008)
Off-line	Pasivo	Carbopack B	DT	GC-MS	Aromáticos	(Hellén <i>et al.</i> , 2008)
Off-line		Canister	DT/TC	GC-FID	C ₂ -C ₆	
Off-line	Activo	Tenax TA + Carbopack B	DT	GC-MS	C ₆ -C ₁₀	
Off-line	Activo	Tenax TA	DT	GC-FID	BTEX	(Liu <i>et al.</i> , 2009)
Off-line	Pasivo	Carbograph 4	DT	GC-MS	C ₂ -C ₁₂	(Roukos <i>et al.</i> , 2009)
Off-line	-	Frascos de vidrio	DT/TC	GC-MS/FID	C ₂ -C ₁₀	(Chang <i>et al.</i> , 2009)

DT: desorción térmica

TC: trampa criogénica

-No especificado

Tabla III.2. Resumen de los diferentes métodos empleados para el análisis de NMHC en aire (cont)

Método	Muestreo	Adsorbentes/ Recipientes	Desorción	Análisis	Compuestos	Referencias
<i>Off-line</i>	Activo	Carbotrap B + carbosieve	DT/TC	GC-MS	Benceno y 1,3- butadieno	(Laowagul y Yoshizumi, 2009)
<i>Off-line</i>	Pasivo (OVM)	-	-	GC-MS	BTX	(Wang <i>et al.</i> , 2009)
<i>Off-line</i>	Activo	Canister	DT/TC	GC-MS	C ₄ -C ₁₂	(Ting <i>et al.</i> , 2009)
<i>Off-line</i>	-	Canister	-	GC- MS/FID	C ₂ -C ₁₂	(Geddes <i>et al.</i> , 2009)
<i>Off-line</i>	Activo	Carbograph 1TD + carboxen 1000	DT	GC- MS/FID	BTX	(Reisen y Brown, 2009)
<i>Off-line</i>	-	Canister	DT/TC	GC-MS	Alcanos, alquenos y aromáticos	(Shao <i>et al.</i> , 2009)
<i>Off-line</i>	Activo	Tenax TA + carbograph 1	DT	GC-MS	C ₅ -C ₉	(Ras <i>et al.</i> , 2009a)
<i>Off-line</i>	-	Canister	DT	GC-MS	C ₄ -C ₇	(Lanz <i>et al.</i> , 2009)
<i>Off-line</i>	-	Canister	DT	GC-FID	C ₂ -C ₇	(Rodolfo-Sosa <i>et al.</i> , 2009)
<i>Off-line</i>	Pasivo (Radiello)	Carbón activo	CS ₂	GC-MS	BTEX	(Buczynska <i>et al.</i> , 2009)
<i>Off-line</i>	-	Canister	-	GC-FID	C ₂ -C ₉	(Sauvage <i>et al.</i> , 2009)
<i>Off-line</i>	Activo	Carbón activo	CS ₂	GC-MS	C ₅ -C ₁₀	(Ramírez <i>et al.</i> , 2010)
<i>Off-line</i>	Activo	Tenax TA + carbograph 1TD	DT	GC-MS	C ₅ -C ₁₀	
<i>Off-line</i>	-	Canister	DT/TC	GC- MS/FID	C ₂ -C ₉	(Suthawaree <i>et al.</i> , 2010)
<i>Off-line</i>	-	Canister	DT/TC	GC- MS/FID	C ₂ -C ₁₀	(Orlando <i>et al.</i> , 2010)
<i>Off-line</i>	Activo	Bolsas de poliéster	-	GC-FID	C ₂ -C ₉	(Tiwari <i>et al.</i> , 2010)
<i>Off-line</i>	Activo	Tenax TA	DT	GC-MS	Alifáticos, aromáticos, halogenados, biogénicos	(Pérez-Rial, 2010)
<i>Off-line</i>	Pasivo	Chromosorb 106	DT	GC-FID	C ₆ -C ₉	(Pekey y Yilmaz, 2011)
<i>Off-line</i>	Activo	-	DT	GC-FID	C ₂ -C ₁₁	(De Blas <i>et al.</i> , 2011)
<i>On-line</i>	Activo	-	DT	GC-MS	C ₆ -C ₁₁	
<i>Off-line</i>	Activo (Orbo™)	Carbón activo	CS ₂	GC-MS	Alifáticos, aromáticos, halogenados, biogénicos	(Ramírez <i>et al.</i> , 2012)
<i>On-line</i>	Activo	Carbotrap B	DT	GC-FID	C ₆ -C ₉	(Xiang <i>et al.</i> , 2012)

DT: desorción térmica

TC: trampa criogénica

-No especificado

III.5 CONCLUSIONES

Los sistemas más empleados para el muestreo de COV en aire son: los recipientes y los sólidos adsorbentes. Para este último existe una gran variedad de adsorbentes comerciales con diferentes características que serán más o menos ventajosos según el tipo de compuestos que se quieran retener. La técnica de desorción más utilizada es la desorción térmica, aunque también se utiliza la desorción con disolventes, principalmente para desorber COV del carbón activo.

Como técnica de análisis de estos compuestos destaca principalmente la cromatografía de gases con detector FID o MS.

III.6 BIBLIOGRAFÍA

- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE-EN ISO 16017-2:2004. Aire de interiores, ambiente y ocupacional. Muestreo y análisis de compuestos orgánicos volátiles por tubo adsorbente/desorción térmica/cromatografía de gases capilar. Parte 2: Muestreo por difusión.
- Alonso L., Navazo M., Durana M.N., García J.A., Ilardia J.L. and Gómez M.C. Medidas de compuestos orgánicos volátiles en la Comunidad Autónoma del País Vasco. *Servicio central de publicaciones del Gobierno Vasco*, (1999).
- Avino P. and Manigrasso M. Ten-year measurements of gaseous pollutants in urban air by an open-path analyser. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 4138-4148.
- Badjagbo Koffi, Moore Serge and Sauvé Sébastien. Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs. *Trends in Analytical Chemistry*, 26 (2007) 931-940.
- Baker Angela K., Beyersdorf Andreas J., Doezema Lambert A., Katzenstein Aaron, Meinardi Simone, Simpson Isobel J., Blake Donald R. and Rowland F. Sherwood. Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 170-182.
- Barletta Barbara, Meinardi Simone, Simpson Isobel J., Khawaja Haider A., Blake Donald R. and Rowland F. Sherwood. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 3429-3443.
- Barletta Barbara, Meinardi Simone, Rowland F. Sherwood, Chan Chuen-Yu, Wang Xinming, Zou Shichun, Chan Lo Yin and Blake Donald R. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 5979-5990.
- Barletta Barbara, Meinardi Simone, Simpson Isobel J., Zou Shichun, Rowland F. Sherwood and Blake Donald R. Ambient mixing of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 4393-4408.
- Beckerman Bernardo, Jerrett Michael, Brook Jeffrey R., Verma Dave K., Arain Muhammand A. and Finkelstein Murray M. Correlation of nitrogen dioxide with other traffic pollutants near a major expressway. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 275-290.

- Beghi Sandra and Guillot Jean-Michel. Use of poly(ethylene terephthalate) film bag to sample and remove humidity from atmosphere containing volatile organic compounds. *Journal of Chromatography A*, 1183 (2008) 1-5.
- Bomboí M.T., Pérez A., Rodríguez B., Galán D., Díaz A. and Fernández R. Spatial and temporal distribution of volatile organic compounds in the area of Madrid (Spain) during a year. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11 (2002) 437-440.
- Borbon Agnès, Coddeville Patrice, Locoge Nadine and Galloo Jean-Claude. Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France. *Chemosphere*, 57 (2004) 931-942.
- Bruno P., Caselli M., Gennaro G. de, Solito M. and Tutino M. Monitoring of odor compounds produced by solid waste treatment plants with diffusive samplers. *Waste Management*, 27 (2007) 539-544.
- Buczynska Anna Jolanta, Krata Agnieszka, Stranger Marianne, Godoi Ana Flavia Locatelo, Kontozova-Deutsch Velichka, Bencs László, Naveau Inge, Roekens Edward and Grieken René Van. Atmospheric BTEX-concentrations in an area with intensive street traffic. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 311-318.
- Cariou Stephane and Guillot Jean-Michel. Double-layer Tedlar bags: a means to limit humidity evolution of air samples and to dry humid air samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 384 (2006) 468-474.
- CEN. *European Committee for Standardization*. EN 482:2006. Workplace atmospheres. General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents.
- CEN. *European Committee for Standardization*. EN 13528-3:2003. Ambient air quality. Diffusive samplers for the determination of concentrations of gases and vapours. Requirements and test methods. Guide to selection, use and maintenance.
- Chang Chih-Chung, Chen Tai-Yih, Lin Chuan-Yao, Yuan Chung-Shin and Liu Shaw-Chen. Effects of reactive hydrocarbons on ozone formation in southern Taiwan. *Atmospheric Environment*, 39 (2005a) 2867-2878.
- Chang Chih-Chung, Sree Usha, Lin Yu-Sung and Lo Jiunn-Guang. An examination of 7:00–9:00 PM ambient air volatile organics in different seasons of Kaohsiung city, southern Taiwan. *Atmospheric Environment*, 39 (2005b) 867-884.
- Chang Chih-Chung, Wang Jia-Lin, Lung Shih-Chun Candice, Liu Shaw-Chen and Shiu Chein-Jung. Source characterization of ozone precursors by complementary approaches of vehicular indicator and principal component analysis. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 1771-1778.
- Davoli E., Gangai M.L., Morselli L. and Tonelli D. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere*, 51 (2003) 357-368.
- De Blas Maite, Navazo Marino, Alonso Lucio, Durana Nieves and Iza Jon. Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–flame ionization detection as complementary systems. *Science of the Total Environment*, 409 (2011) 5459-5469.
- Demeestere Kristof, Dewulf Jo, De Witte Bavo and Langenhove Herman Van. Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. *Journal of Chromatography A*, 1153 (2007) 130-144.
- Derwent R.G., Davies T.J., Delaney M., Dollard G.J., Field R.A., Dumitrean P., Nason P.D., Jones B.M.R. and Pepler S.A. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C2-C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 297-312.

- Dettmer K. and Engewald W. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373 (2002) 490-500.
- Dewulf Jo and Langenhove Herman Van. Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography. *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (2002) 637-646.
- Dodson Robin E., Levy Jonathan I., Spengler Jhon D., Shine James P. and Bennett Deborah H. Influence of basements, garages, and common hallways on indoor residential volatile organic compound concentrations. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 1569-1581.
- Dollard G.J., Dumitrean P., Telling S., Dixon J. and Derwent R.G. Observed trends in ambient concentrations of C2-C8 hydrocarbons in the United Kingdom over the period from 1993 to 2004. *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 2559-2569.
- Durana Nieves, Navazo Marino, Alonso Lucio, García José A., Ilardia Juan L., Gómez M. Carmen and Gangoiti Gotzon. Online hourly determination of 62 VOCs in ambient air: system evaluation and comparison with another two analytical techniques. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52 (2002) 1176-1185.
- EPA. *Environmental Protection Agency*. Compendium method TO-3. Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using cryogenic preconcentration techniques and gas chromatography with flame ionization and electron capture detection. *Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air*, (1984).
- EPA. *Environmental Protection Agency*. Compendium method TO-12. Canister sampling-cryogenic preconcentration and FID detection. *Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air*, (1999a).
- EPA. *Environmental Protection Agency*. Compendium method TO-14A. Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography. *Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air*, (1999b).
- EPA. *Environmental Protection Agency*. Compendium Method TO-15. Determination of volatile organic compounds (VOCs) in air collected in specially-prepared canisters and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air*, (1999c).
- Farmer Charles T., Milne Peter J., Riemer Daniel D. and Zika Rod G. Continuous hourly analysis of C2-C10 non-methane hydrocarbon compounds in urban air by GC-FID. *Environmental Science and Technology*, 28 (1994) 238-245.
- Fernández-Villarrenaga V., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D., Fernández-Fernández E. and Tomás X. C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air. *Science of the Total Environment*, 334-335 (2004) 167-176.
- Fondelli M. Cristina, Bavazzano Paolo, Grechi Daniele, Gorini Giuseppe, Miligi Lucia, Marchese Gaetano, Cenni Isabella, Scala Danila, Chellini Elisabetta and Costantini Adele Seniori. Benzene exposure in a sample of population residing in a district of Florence. *Science of the Total Environment*, 392 (2008) 41-49.
- Gallego E., Roca F.J., Perales J.F. and Guardino X. Comparative study of the adsorption performance of multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs). *Talanta*, 81 (2010) 916-924.

- Geddes Jeffrey A., Murphy Jennifer G. and Wang Daniel K. Long term changes in nitrogen oxides and volatile organic compounds in Toronto and the challenges facing local ozone control. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 3407-3415.
- Gómez Maria Carmen, Durana Nieves, Navazo Marino, Alonso Lucio, García Jose Antonio and Ilardia Juan Luis. Application of validation data tests from an on-line volatile organic compound analyser to the detection of air pollution episodes in urban areas. *Analytica Chimica Acta*, 524 (2004) 41-49.
- Gros V., Willians J., van Aardenne J.A., Salisbury G., Hofmann R., Lawrence M.G., Kuhlmann R. von, Leieveld J., Krol M., Berresheim H., Lobert J.M. and Atlas E. Origin of anthropogenic hydrocarbons and halocarbons measured in the summertime european outflow (on Crete in 2001). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3 (2003) 1223-1235.
- Guo H., Lee S.C., Louie P.K.K. and Ho K.F. Characterization of hydrocarbons, halocarbons and carbonyls in the atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, 57 (2004) 1363-1372.
- Guo H., Wang T., Blake D.R., Simpson I.J., Kwok Y.H. and Li Y.S. Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 2345-2359.
- Guo H., So K.L., Simpson I.J., Barletta B., Meinardi S. and Blake D.R. C₁-C₈ volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment. *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 1456-1472.
- Hellén Heidi, Hakola Hannele, Pirjola Liisa, Laurila Tuomas and Pystynen Kati-Henna. Ambient air concentrations, source profiles, and source apportionment of 71 different C₂-C₁₀ volatile organic compounds in urban and residential areas of Finland. *Environmental Science and Technology*, 40 (2006) 103-108.
- Hellén H., Hakola H., Haaparanta S., Pietarila H. and Kauhaniemi M. Influence of residential wood combustion on local air quality. *Science of The Total Environment*, 393 (2008) 283-290.
- Ho K. F. and Lee S. C. Identification of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in Hong Kong. *The Science of the Total Environment*, 289 (2002) 145-158.
- Hoshi Jun ya, Amano Saeko, Sasaki Yuko and Korenaga Takashi. Investigation and estimation of emission sources of 54 volatile organic compounds in ambient air in Tokyo. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 2383-2393.
- Iovino Pasquale, Salvestrini Stefano and Capasso Sante. Identification of stationary sources of air pollutants by concentration statistical analysis. *Chemosphere*, 73 (2008) 614-618.
- ISO, *International Organization for Standardization*. ISO 16200-2:2000. Workplace air quality. Sampling and analysis of volatile organic compounds by solvent desorption/gas chromatography. Part 2: Diffusive sampling method.
- ISO, *International Organization for Standardization*. ISO 16017-2:2003. Indoor, ambient and workplace air. Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography. Part 2: Diffusive sampling.
- Jia Chunrong, Batterman Stuart and Godwin Christopher. VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: Indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 2083-2100.
- Kawashima Hiroto, Minami Shigaki, Hanai Yoshimichi and Fushimi Akihiro. Volatile organic compound emission factors from roadside measurements. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 2301-2312.

- Khoder M.I. Ambient levels of volatile organic compounds in the atmosphere of Greater Cairo. *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 554-566.
- Khawaja Haider A. and Narang Amarjit. Carbonyls and non-methane hydrocarbons at a rural mountain site in northeastern United States. *Chemosphere*, 71 (2008) 2030-2043.
- Koziel Jacek A. and Novak Inman. Sampling and sample-preparation strategies based on solid-phase microextraction for analysis of indoor air. *Trends in Analytical Chemistry*, 21 (2002) 840-850.
- Kumar Anuj and Videm Ivan. Volatile organic compounds: sampling methods and their worldwide profile in ambient air. *Environmental Monitoring Assessment*, 131 (2007) 301-321.
- Kume Kazunari, Ohura Takeshi, Amagai Takashi and Fusaya Masahiro. Field monitoring of volatile organic compounds using passive air samplers in an industrial city in Japan. *Environment Pollution*, 153 (2008) 649-657.
- Lai C. H., Chen K. S., Ho Y. T. and Chou M. S. Characteristics of C₂-C₁₅ hydrocarbons in the air of urban Kaohsiung, Taiwan. *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 1997-2011.
- Lanz V.A., Henne S., Staehelin J., Hueglin C., Vollmer M.K., Steinbacher M., Buchmann B. and Reimann S. Statistical analysis of anthropogenic non-methane VOC variability at a European background location (Jungfraujoch, Switzerland). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9 (2009) 3445-3459.
- Laowagul Wanna and Yoshizumi Kunio. Behavior of benzene and 1,3-butadiene concentrations in the urban atmosphere of Tokyo, Japan. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 2052-2059.
- Latella A., Stani G., Cobelli L., Duane M., Junninen H., Astorgaan C. and Larsen B.R. Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003. *Journal of Chromatography A*, 1071 (2005) 29-39.
- Lee Chulkyu, Choi Yeo Jin, Jung Jin Sang, Lee Jeong Soon, Kim Ki Hyun and Kim Young Joon. Measurement of atmospheric monoaromatic hydrocarbons using differential optical absorption spectroscopy: Comparison with on-line gas chromatography measurements in urban air. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 2225-2234.
- Liu Junfeng, Mu Yujing, Zhang Yujie, Zhang Zhimin, Wang Xiaoke, Liu Yanju and Sun Zhenquan. Atmospheric levels of BTX compounds during the 2008 Olympic games in the urban area of Beijing. *Science of the Total Environment*, 408 (2009) 109-116.
- Liu Pao-Wen Grace, Yao Yung-Chen, Tsai Jiun-Horng, Hsu Yi-Chyun, Chang Li-Peng and Chang Ken-Hiu. Source impacts by volatile organic compounds in an industrial city of Southern Taiwan. *Science of the Total Environment*, (2008) 154-163.
- Lozano Antonio, Usero José, Vanderlinden Eva, Raez Juan, Contreras Juan and Navarrete Benito. Air quality monitoring network design to control nitrogen dioxide and ozone, applied in Malaga, Spain. *Microchemical Journal*, 93 (2009) 164-172.
- McClenny William A. and Colón Maribel. Measurement of volatile organic compounds by the US Environmental Protection Agency Compendium Method TO-17. Evaluation of performance criteria. *Journal of Chromatography A*, (1998) 101-111.
- Mugica V, Ruiz M.E., Watson J. and Chow J. Volatile aromatic compounds in Mexico city atmosphere: levels and source apportionment. *Atmósfera*, 16 (2003) 15-27.
- Na Kwangsam, Kim Yong Pyo and Moon Kil Choo. Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere. *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 733-742.
- Nian Hung-Chi, Liu Hsin-Wang, Wu Ben-Zen, Chang Chih-Chung, Chiu Kong-Hwa and Lo Jiunn-Guang. Impact of inclement weather on the characteristics of volatile organic

- p>compounds on ambient air at the Hsinchu Science Park in Taiwan.
- Science of the Total Environment*
- , 399 (2008) 41-49.
- Olson David A., Norris Gary A., Seila Robert L., Landis Matthew S. and Vette Alan F. Chemical characterization of volatile organic compounds near the World Trade Center: Ambient concentrations and source apportionment. *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 5673-5683.
- Orlando Joao Paulo, Alvim Débora Souza, Yamazaki Amélia, Correa Sergio Machado and Gatti Luciana Vanni. Ozone precursors for the Sao Paulo Metropolitan Area. *Science of the Total Environment*, 408 (2010) 1612-1620.
- Parra M.A., González L., Elustondo D., Garrigó J., Bermejo R. and Santamaría J.M. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. *Science of The Total Environment*, 370 (2006) 157-167.
- Parra M.A., Elustondo D., Bermejo R. and Santamaría J.M. Quantification of indoor and outdoor volatile organic compounds (VOCs) in pubs and cafés in Pamplona, Spain. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 6647-6654.
- Pekey Beyhan and Yilmaz Hande. The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey. *Microchemical Journal*, 97 (2011) 213-219.
- Peng Fumin, Xie Pinhua, Zhang Yinghua, Zhu Yanwu, Si Fuqi, Liu Wenqing and Wang Junde. Effect of spectral resolution on the measurement of monoaromatic hydrocarbons by DOAS. *Journal of Environmental Sciences*, 20 (2008) 632-640.
- Pérez-Rial D., López-Mahía P. and Tauler R. Investigation of the source composition and temporal distribution of volatile organic compounds (VOCs) in a suburban area of the northwest of Spain using chemometric methods. *Atmospheric Environment*, 44 (2010) 5122-5132.
- Pilidis Georgios A., Karakitsios Spyros P. and Kassomenos Pavlos A. BTX measurements in a medium-sized European city. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 6051-6065.
- Plaisance Hervé, Leonardis Thierry and Gerboles Michel. Assessment of uncertainty of benzene measurements by Radiello diffusive sampler. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 2555-2568.
- Rafiqul-Hoque Raza, khillare P.S., Agarwal Tripti, Shridhar Vijay and Balachandran S. Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India. *Science of the Total Environment*, 392 (2008) 30-40.
- Ramírez Noelia, Cuadras Anna, Rovira Enric, Borrull Francesc and Marcé Rosa María. Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air. *Talanta*, 82 (2010) 719-727.
- Ramírez Noelia, Cuadras Anna, Rovira Enric, Borrull Francesc and Marcé Rosa María. Chronic risk assesment of exposure to volatile organic compounds in the atmosphere near the largest Mediterranean industrial site. *Environment International*, 39 (2012) 200-209.
- Ras-Mallorquí Maria Rosa, Marcé-Recasens Rosa Maria and Borull-Ballarín Francesc. Determination of volatile organic compounds in urban and industrial air from Tarragona by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 72 (2007) 941-950.
- Ras Maria Rosa, Maria Rosa and Borull Francesc. Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragon region. *Science of the Total Environment*, 407 (2009a) 4312-4319.
- Ras Maria Rosa, Borull Francesc and Marcé Rosa María. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 28 (2009b) 347-361.

- Reisen Fabienne and Brown Stephen K. Australian firefighters exposure to air toxics bushfire burns of autumn. *Environment International*, 35 (2009) 342-352.
- Rodolfo-Sosa E., Humberto-Bravo A., Violeta-Mugica A., Pablo-Sanchez A., Emma-Bueno L. and Krupa Sagar. Levels and source apportionment of volatile organic compounds in southwestern area of Mexico City. *Environmental Pollution*, 157 (2009) 1038-1044.
- Roukos Joelle, Riffault Véronique, Locoge Nadine and Plaisance Hervé. VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations. *Environmental Pollution*, 157 (2009) 3001-3009.
- Sauvage S., Plaisance H., Locoge N., Wroblewski A., Coddeville P. and Galloo J.C. Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons on three French rural areas. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 2430-2441.
- Schlink U., Rehwagen M., Damm M., Richter M., Borte M. and Herbarth O. Seasonal cycle of indoor-VOCs: comparison of apartments and cities. *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 1181-1190.
- Seethapathy Suresh, Górecki Tadeusz and Li Xiaojing. Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184 (2008) 234-253.
- Shao Min, Zhang Yuanhang, Zeng Limin, Tang Xiaoyan, Zhang Jing, Zhong Liuju and Wang Boguang. Ground-level ozone in the Pearl River Delta and the roles of VOC and NO_x in its production. *Journal of Environmental Management*, 90 (2009) 512-518.
- Slemr J., Slemr F., D'Souza H. and Partridge R. Study of the relative response factors of various gas chromatograph-flame ionisation detector systems for measurement of C2-C9 hydrocarbons in air. *Journal of Chromatography A*, 1061 (2004) 75-84.
- Song Yu, Dai Wei, Shao Min, Liu Ying, Lu Sihua, Kuster William and Goldan Paul. Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 156 (2008) 174-183.
- Strandberg Bo, Sunesson Anna-Lena, Sundgren Margit, Lewin Jan-Olof, Sällsten Gerd and Barregard Lars. Field evaluation of two diffusive samplers and two adsorbent media to determine 1,3-butadiene and benzene levels in air. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 7686-7695.
- Suthawaree J., Kato S., Okuzawa K., Kanay Y., Pochanart P., Akimoto H., Wang Z. and Kajii Y. Measurements of volatile organic compounds in the middle of Central East China during Mount Tai Experiment 2006 (MTX2006): observation of regional background and impact of biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (2010) 1269-1285.
- Tanner David, Helmig Detlev, Hueber Jacques and Goldan Paul. Gas chromatography system for the automated, unattended, and cryogen-free monitoring of C2 to C6 non-methane hydrocarbons in the remote troposphere. *Journal of Chromatography A*, 1111 (2006) 76-88.
- Ting Mao, Yue-si Wang, Hong-hui Xu, Jie Jiang, Fang-kun Wu and Xiao-bin Xu. A study of the atmospheric VOCs of Mount Tai in June 2006. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 2503-2508.
- Tiwari Vasu, Hanai Yoshimichi and Masunaga Shigeki. Ambient levels of volatile organic compounds in the vicinity of petrochemical industrial area of Yokohama, Japan. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 3 (2010) 65-75.
- Truc Vo Thi Quynh and Oanh Nguyen Thi Kim. Roadside BTEX and other gaseous air pollutants in relation to emission sources. *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 7685-7697.

- Wang Sheng-Wei, Majeed Mohammed A., Chu Pei-Ling and Lin Hui-Chih. Characterizing relationships between personal exposures to VOCs and socioeconomic, demographic, behavioral variables. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 2296-2302.
- Wei Liming, Ou Qingyu, Li Jubai and Liang Bing. Preparation of a solid-phase microextraction fiber coated with g-Al₂O₃ and determination of volatile organic compounds in indoor air. *Chromatographia*, 59 (2004) 601-605.
- Wideqvist U., Vesely V., Johansson C., Potter A., Brorström-Lundén E., K. Sjöberg and Jonsson T. Comparison of measurement methods for benzene and toluene. *Atmospheric Environment*, 37 (2003) 1963-1973.
- Wu Ben-Zen, Feng Tien-Zhi, Sree Usha, Chiu Kong-Hwa and Lo Jiunn-Guang. Sampling and analysis of volatile organics emitted from wastewater treatment plant and drain system of an industrial science park. *Analytica Chimica Acta*, 576 (2006a) 100-111.
- Wu Ben-Zen, Chang Chih-Chung, Sree Usha, Kong-Hawa Chiu and Lo Jiunn-Guang. Measurements of non-methane hydrocarbons in Tapei city and their impact on ozone formation on relation to air quality. *Analytica Chimica Acta*, 576 (2006b) 91-99.
- Xiang Yang, Delbarre Hervé, Sauvage Stéphane, Léonardis Thierry, Fourmentin Marc, Augustin Patrick and Locoge Nadine. Development of a methodology examining the behaviors of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area. *Environmental Pollution*, 162 (2012) 15-28.
- Yang Kuang-Ling, Ting Chien-Chung, Wang Jia-Lin, Wingenter Oliver W. and Chan Chang-Chuan. Diurnal and seasonal cycles of ozone precursors observed from continuous measurement at an urban site in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 2829-2838.
- You Ke-wei, Ge Yun-shan, Hu Bin, Ning Zhan-wu, Zhao Shou-tang, Zhang Yan-ni and Xie Peng. Measurement of in-vehicle volatile organic compounds under static conditions. *Journal of Environmental Sciences*, 19 (2007) 1208-1213.
- Zhu Xianlei, Fan Zhihua (Tina), Wu Xiangmei, Meng Qingyu, Wang Sheng-wei, Tang Xiaogang, Ohman-Strickl and Pamela, Georgopoulos Panos, Zhang Junfeng, Bonanno Linda, Held Joannand and Lioy Paul. Spatial variation of volatile organic compounds in a "Hot Spot" for air pollution. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 7329-7338.

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA

Se describen las principales características (fuentes potenciales de contaminación, tráfico,...) de la zona de estudio. Se detalla la metodología analítica para la determinación de los distintos contaminantes en la estación de medida.
Se presenta un apartado relativo a la garantía de calidad de datos.

ÍNDICE

IV.1 ZONA DE ESTUDIO	83
IV.2 ESTACIÓN DE MEDIDA DE LA CALIDAD DEL AIRE	90
IV.3 SISTEMA CROMATOGRÁFICO SEMI-AUTOMÁTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	99
IV.4 HERRAMIENTAS METEOROLÓGICAS, MAPAS DE CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS E IMÁGENES SATÉLITE.....	104
IV.5 GARANTÍA DE LA CALIDAD DE DATOS	108
IV.5.1 ESTACIÓN DE MEDIDA DE CALIDAD DEL AIRE.....	108
IV.5.1.1 Cálculo de incertidumbres de la medida de NO _x , SO ₂ , CO y O ₃	111
IV.5.1.2 Analizador de benceno, tolueno y xilenos	114
IV.5.1.3 Monitor de partículas	114
IV.5.2 SISTEMA CROMATOGRÁFICO SEMI-AUTOMÁTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES.....	117
IV.5.2.1 Identificación y cuantificación	117
IV.5.2.2 Límites de detección y cuantificación	125
IV.5.2.3 Estudio de la exactitud	126
IV.5.2.4 Estudio de la precisión	129
IV.5.2.5 Cálculo de incertidumbres	132
IV.6 CONCLUSIONES	134
IV.7 BIBLIOGRAFÍA	135

IV.1 ZONA DE ESTUDIO

El punto de muestreo está situado al noroeste de España, en la provincia de A Coruña, dentro de las instalaciones del Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) de la Universidad de A Coruña, en la parroquia de Liáns, ayuntamiento de Oleiros (figura IV.1). Sus coordenadas geográficas son $43^{\circ}19'N-8^{\circ}24'O$ y está situado a una altura de 45 m sobre el nivel del mar y a una distancia de 800 m de la costa.



Figura IV.1. Localización del punto de muestreo

El área en la que se ubica es una zona residencial, con numerosas urbanizaciones y viviendas unifamiliares. La actividad empresarial en dicha área es muy reducida, limitándose a tiendas y centros comerciales que abastecen a la población local. Muy cerca se encuentran las playas de Bastiagueiro y Santa Cristina que concentran a un gran número de visitantes durante el verano.

Los principales núcleos urbanos más cercanos son las ciudades de A Coruña, con cerca de 250.000 habitantes (Instituto Nacional de Estadística, INE, 2011) y a una distancia de aproximadamente 4 Km en línea recta y Ferrol, con una población de casi 75.000 habitantes (INE, 2011) situada a mayor distancia (15 Km en línea recta). Además de los grandes emplazamientos urbanos, en un radio de aproximadamente 30-50 Km del punto de muestreo se pueden localizar actividades industriales que figuran en el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR, *Pollutant Release and Transfer Register*), y que emiten a la atmósfera algunos de los contaminantes medidos en la estación de la calidad del aire. El PRTR, antes denominado Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (EPER, *European Pollutant Emission Register*), es un registro en el que se pueden consultar las emisiones de algunos contaminantes a la atmósfera, al agua y al suelo, para una serie de complejos incluidos en el ámbito de aplicación de la

Directiva 96/61/CE, incorporada al Ordenamiento Jurídico español a través de la Ley 16/2002 de prevención y control integrados de la contaminación (más conocida como ley IPPC, *Integral Pollution and Prevention Control*). En la actualidad estos complejos están incluidos en el Real Decreto 508/2007 por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR (PRTR España) y de las autorizaciones ambientales integradas. Entre las sustancias contaminantes indicadas en el PRTR están el NO₂, CO, SO₂, PM y COV, cuyos niveles de concentración emitidos tendrán que estar en dicho registro siempre que superen los umbrales de información especificados, que van desde los 10.000 a los 500.000 Kg/año para estas sustancias (figura IV.2). Las instalaciones incluidas en el PRTR pertenecen al sector de la energía, de la producción y transformación de metales, industrias minerales, industrias químicas, gestión de residuos y aguas residuales, fabricación y transformación de papel y madera, ganadería y acuicultura intensiva, productos de origen animal y vegetal de la industria alimentaria y de bebidas y otras actividades: textil, cuero, carbón, tratamiento de superficies con disolventes orgánicos y construcción/pintura/decapado de buques.

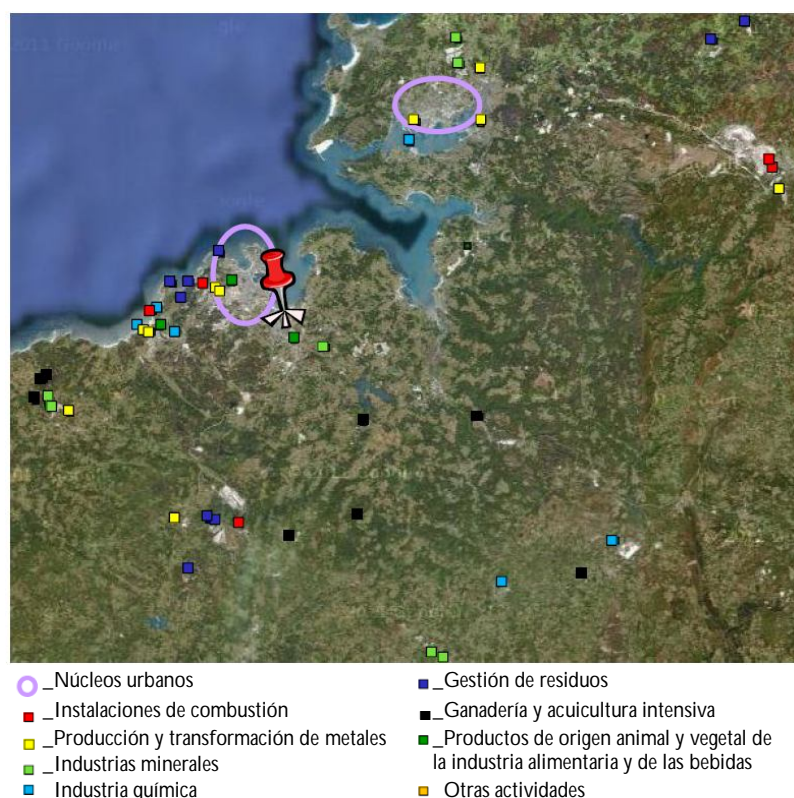


Figura IV.2. Localización geográfica de los principales núcleos urbanos y de las actividades industriales cercanas al punto de muestreo que superan los umbrales de información del PRTR con respecto a emisiones atmosféricas de los contaminantes estudiados (www.prtr-es.es)

Además de esas industrias, existen, en ese radio, una gran cantidad y variedad de actividades que no están obligadas a informar de sus emisiones dentro del catálogo PRTR, pero que pueden tener influencia en el punto de muestreo (puertos y aeropuerto, producción y transformación de madera, empresas constructoras, lavanderías, hospitales, funerarias, imprentas y otras actividades de diversa naturaleza (Xunta de Galicia, 2009), que no se encuentran en la figura IV.2 debido a que no superan los umbrales establecidos).

Otra fuente importante de contaminación son los vehículos. En la figura IV.3 se presenta el mapa con la distribución de las carreteras que rodean el punto de muestreo. En el entorno más próximo existen algunas calles con poca circulación de vehículos y una carretera comarcal bastante transitada en las horas punta (primeras horas de la mañana, mediodía y últimas horas de la tarde). Un poco más lejos se encuentran más carreteras comarcales y nacionales, una autopista y los accesos a la ciudad de A Coruña con una densidad de tráfico más importante.

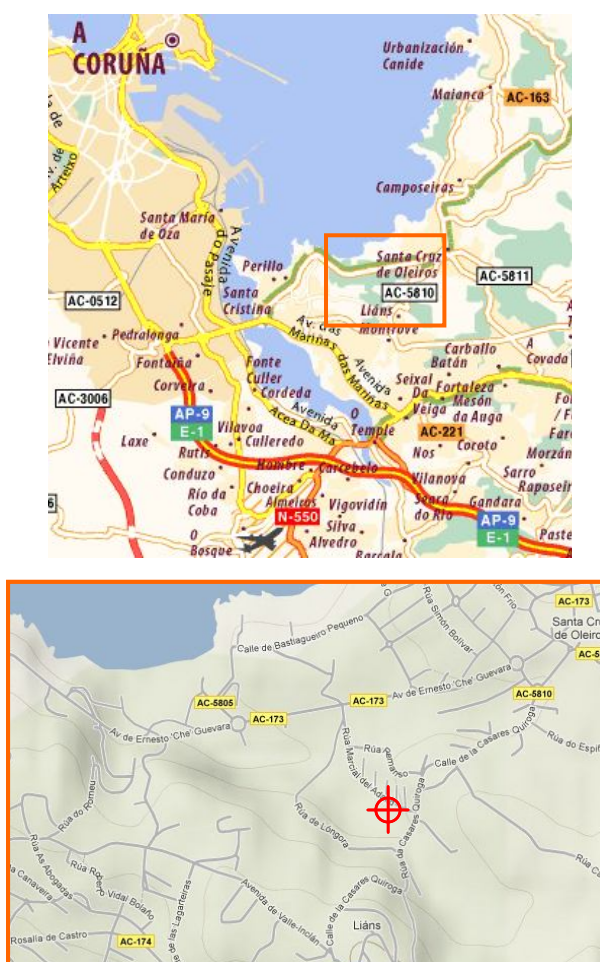


Figura IV.3. Mapa de carreteras en el entorno del punto de muestreo

Desde la “Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras”, de la Xunta de Galicia, han creado un Plan de Aforos cuyo objetivo básico es el conocimiento del tráfico que circula por las distintas carreteras de la Red autonómica de carreteras de Galicia, definido por una serie de parámetros característicos como la intensidad media diaria o el porcentaje de vehículos pesados y sus variaciones a lo largo del tiempo que se utilizan como base para regulaciones de tráfico y para la planificación y explotación de la red viaria. Para el presente estudio, los parámetros correspondientes a la carretera comarcal que pasa cerca del punto de muestreo, denominada AC-173, son muy interesantes para conocer cómo es y que características presenta el tráfico que circula por dicha vía. Para este fin se le ha solicitado a dicha Consellería, las memorias de tráfico correspondientes a los años que no estaban accesibles en su página web (www.xunta.es).

Una media de 21.247, 22.503 y 22.697 vehículos circularon cada día por dicha carretera, durante los tres años de muestreo (2003, 2004, 2008 respectivamente), lo que coloca a este vial como uno de los de mayor intensidad media de tráfico entre todas las carreteras autonómicas de Galicia, ya que solamente se ve superada su intensidad media diaria (IMD) por otra carretera en el 2003 y en el 2004, siendo los meses centrales del año (mayo-septiembre) los de mayor afluencia de vehículos diarios (figura IV.4). El número de personas que residen en la población de Oleiros y se desplazan cada día a la Coruña para trabajar y sobre todo la atracción que supone la playa de Bastiagueiro en verano (además de la de Santa Cruz y otras un poco más alejadas), son quizás las razones de que este vial concentre el mayor aforo de vehículos de la red autonómica de carreteras. Por semana, el gran incremento del tráfico se produce los viernes, donde la media de vehículos fue de 22.642 en el año 2003, 24.353 en el año 2004 y se aproximó a 25.000 en el 2008, y durante el fin de semana se redujo notablemente este número. La gran diferencia entre los días laborales y festivos es, por una parte, el número de vehículos en circulación y por otra parte las horas en las que se produce la mayor afluencia de vehículos. Durante los días laborables, el tráfico empieza a incrementarse hacia las 8-9 horas de la mañana, presentando gran afluencia durante toda la tarde para alcanzar el máximo entre las 18 y 19 horas. Durante los días festivos los picos máximos se producen a las 13 y de 18 a 20 horas (figura IV.5).

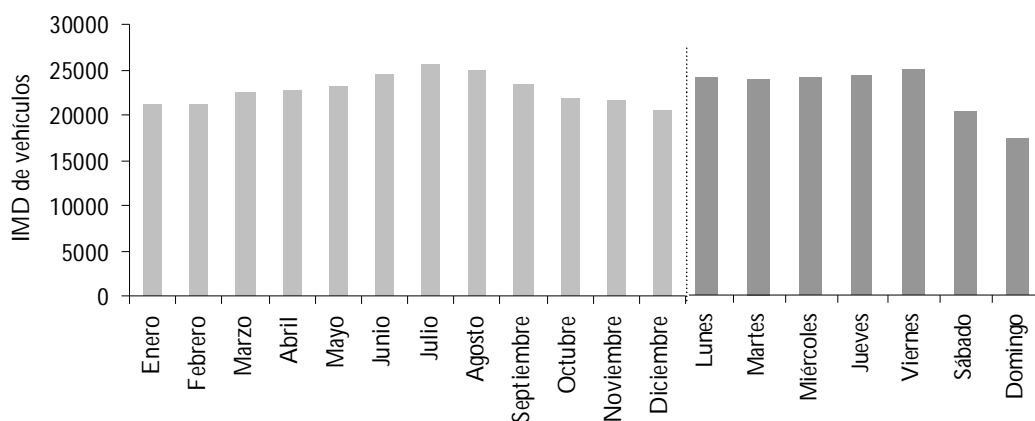


Figura IV.4. Intensidad Media Diaria (IMD) de vehículos mensual y diaria en la carretera autonómica AC-173 (año 2008) (www.xunta.es)

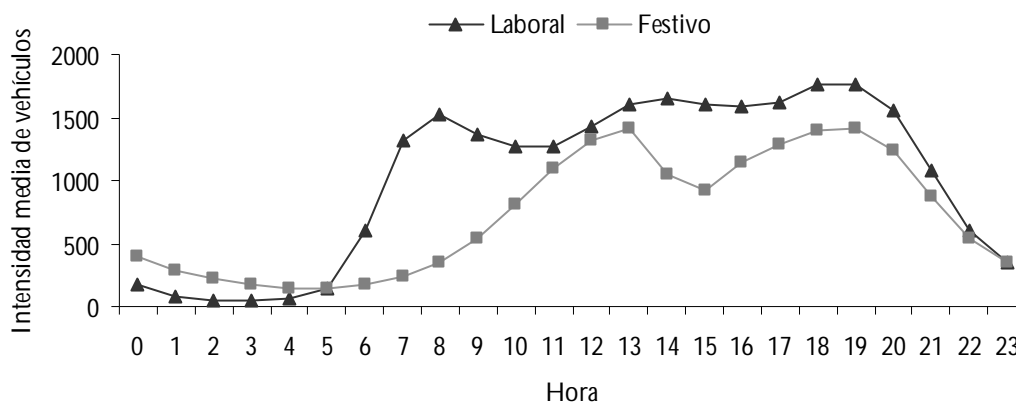


Figura IV.5. Intensidad Media Horaria (IMH) de vehículos en la carretera autonómica AC-173 (año 2008) (www.xunta.es)

El número de vehículos que conforman el parque de la comunidad autónoma gallega ha ido aumentando paulatinamente desde el año 2004 hasta el 2009 (no se dispone de datos para el 2003) (INE, 2011). Además, han cambiado las características en cuanto al tipo de carburante empleado, manteniéndose los de gasolina e incrementándose los diésel. De esta forma, la relación entre vehículos diésel con respecto a los de gasolina se ha incrementado en los últimos años (figura IV.6).

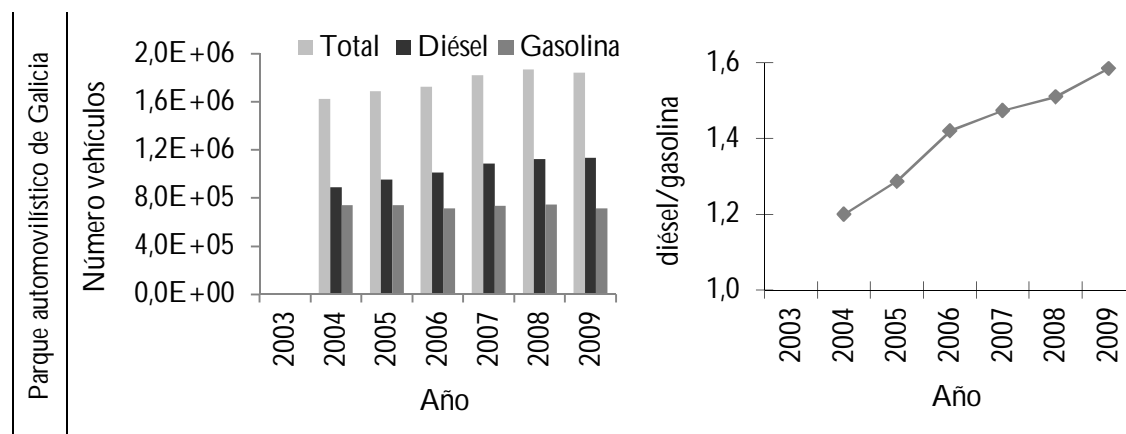


Figura IV.6. Parque automovilístico de Galicia: número de vehículos y relación entre número de vehículos por tipo de carburante (años 2004-2009)

En cuanto a la climatología, Galicia queda enmarcada entre los 42° y 44° de latitud norte, en una posición excéntrica dentro del continente, en un punto de encuentro de diversas masas de aire. Esa excentricidad le confiere a Galicia un marcado carácter oceánico, que se traduce en suavidad térmica y abundantes precipitaciones (Naranjo y Pérez-Muñuzuri, 2006).

Sus rasgos climáticos dependen en alto grado de la naturaleza de las distintas masas de aire que la visitan (figura IV.7a). Las masas de aire ártico marítimo (Am) procedentes de la cuenca ártica son frías y húmedas. El aire polar marítimo (Pm) procedente del Atlántico norte es menos frío que el ártico y se llena de humedad conforme atraviesa el océano. En verano, tiene influencia la masa de aire tropical marítimo (Tm) que es cálida y debe su origen al efecto dinámico del anticiclón subtropical de las Azores. Del continente euroasiático provienen las masas de aire ártico continental (Ac) y polar continental (Pc) que provocan un acusado descenso térmico y son responsables de las olas de frío en la península ibérica y una inestabilidad relativa que puede dar lugar a precipitaciones en forma de nieve en cotas bajas (Naranjo y Pérez-Muñuzuri, 2006). Para garantizar la permanencia y estabilidad de estas masas de aire tiene que haber una unidad bórica. Por ello, el anticiclón constituye el campo de presiones más eficaz en la homogeneización de estas masas (Martínez *et al.*, 1999).

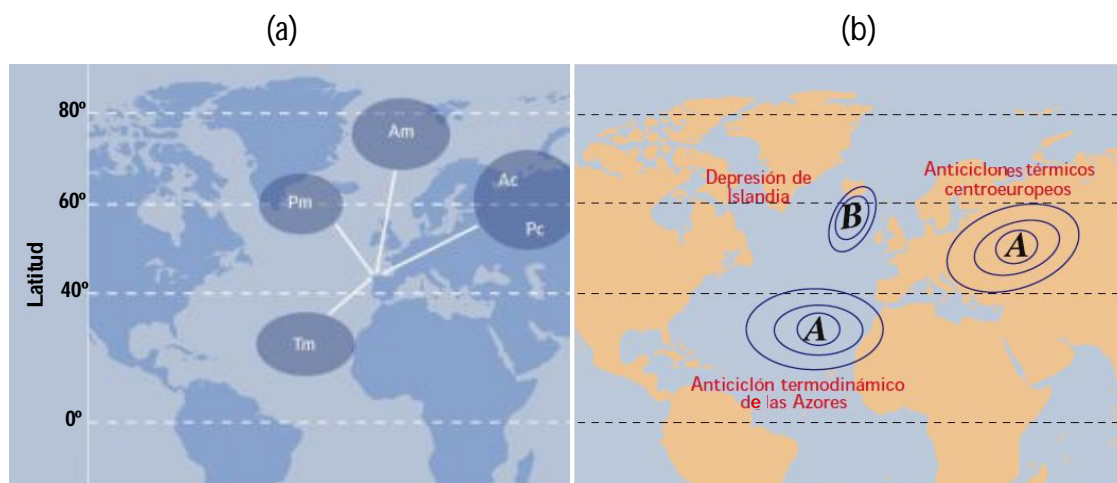


Figura IV.7. Masas de aire que llegan a Galicia (a) y principales centros de acción que le afectan (b) (Naranjo y Pérez-Muñuzuri, 2006)

Existen tres centros de acción que afectan a la dinámica atmosférica en superficie de Galicia (figura IV.7b), se trata de individuos isobáricos (centros de altas y bajas presiones permanentes) cuyo radio de acción afecta directamente a Galicia. Son los protagonistas de las situaciones atmosféricas que se registran sobre nuestra vertical y facilitan la llegada de las distintas masas de aire que visitan el noroeste peninsular a lo largo del año (Martínez *et al.*, 1999). El anticiclón de las Azores, que en el verano proporciona a Galicia una situación de abrigo aerológico, al impedir el desplazamiento de las borrascas noratlánticas sobre nuestras latitudes, es responsable de la ausencia de inestabilidad y precipitaciones estivales. Por otro lado, en invierno deja vía libre a la entrada de perturbaciones atlánticas a las que además alimenta de aire templado y húmedo. La depresión de Islandia, en el Atlántico norte, canaliza la masa de aire polar marítimo que circula por su margen izquierdo; además, actúa como canalizadora de las borrascas atlánticas y su efecto se intensifica sobre todo en invierno. Los anticiclones térmicos centroeuropeos son los responsables, bajo condiciones dinámicas favorables, de los episodios de frío sobre Galicia, al canalizar sobre dicha región aire polar continental (Naranjo y Pérez-Muñuzuri, 2006).

La temperatura media anual ponderada para Galicia es de 13,3 °C, siendo la de A Coruña ligeramente superior a los 14 °C. La temperatura media ponderada en la primavera es de 15 °C, en verano de 19 °C, en otoño de 11 °C y en el invierno es de 8,5 °C. En el primer trimestre del año (enero-marzo) es cuando se registran los valores más bajos de temperatura para la mayor parte de Galicia.

El valor normal climatológico de temperatura en la provincia de A Coruña es de 14,5 °C, que es el valor medio de las temperaturas correspondientes a un número suficiente de años para poder admitir que representa el valor predominante de la temperatura. El cálculo se realiza utilizando los datos obtenidos en las estaciones de la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) durante el período 1973-2003 (AEMET, 2011).

En cuanto a la precipitación, un porcentaje considerable de las lluvias recogidas en Galicia se producen en el semestre otoño-invierno. La precipitación anual ponderada de Galicia es de 1.180 mm, de los cuales 337 mm se recogen en el invierno, 280 mm en la primavera, 156 mm en verano y 407 mm en otoño, que es la auténtica estación lluviosa del noroeste peninsular.

Los valores normales climatológicos para la precipitación se dan como un rango de valores. Del percentil 40 al percentil 60 de la distribución (p40-p60) la lluvia puede considerarse “normal”. Si la precipitación registrada está fuera de ese rango se cataloga el mes o el año como seco (p20-p40), muy seco (<p20), húmedo (p60-p80) o muy húmedo (>p80). El valor anual de precipitación considerado normal en A Coruña está entre 942 y 1.036 mm.

El régimen aéreo de Galicia se caracteriza por vientos del tercer y cuarto cuadrante (suroeste-oeste) durante el período otoño-invierno y flujos del primer y segundo cuadrante (norte-noreste) en verano. En cualquier caso, hay que subrayar que las características y disposición del relieve gallego introducen modificaciones intensas en la dirección del viento a muy diversas escalas. Los vientos de carácter local como son las brisas costeras constituyen el hecho más importante de la circulación litoral en las costas gallegas durante el verano, hasta el punto de llegar a enmascarar los regímenes de vientos asociados a la circulación atmosférica general. Por el contrario, en invierno predominan los terrales o brisas de tierra (Naranjo y Pérez-Muñuzuri, 2006).

IV.2 ESTACIÓN DE MEDIDA DE LA CALIDAD DEL AIRE

Por su condición de recurso vital y por los daños que de su contaminación pueden derivarse para la salud humana, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza, la calidad del aire y la protección de la atmósfera han sido, desde hace décadas, una prioridad de la política ambiental (Ley 34/2007). Para la mejora de la calidad del aire, con el fin de proteger la salud humana y el medio ambiente, en la legislación, tanto europea como estatal, se fijan unos valores límite para algunos

contaminantes atmosféricos gaseosos: NO_x , SO_2 , CO y O_3 y materia particulada, y se hace necesaria la realización de mediciones de estos contaminantes, en diferentes puntos establecidos en la normativa, para evaluar la calidad del aire.

Con objeto de evaluar la calidad del aire, el Instituto Universitario de Medio Ambiente de la Universidad de la Coruña posee una cabina (figura IV.8), perteneciente a la estación de inmisión ubicada en sus instalaciones, en la cual se encuentran diferentes equipos de medida.



Figura IV.8. Estación de inmisión del IUMA para la medida de la calidad del aire

En dicha estación se miden contaminantes gaseosos como NO_x , SO_2 , CO , O_3 y BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos), material particulado (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ y PM_1) y parámetros meteorológicos (temperatura, humedad relativa, radiación solar, presión, precipitación y dirección y velocidad del viento). Todos los equipos utilizados son automáticos o semi-automáticos y miden todos los parámetros de forma continua, en tiempo real.

Además, para la determinación gravimétrica del material particulado atmosférico se realiza el muestreo de éste, durante algunos períodos, sobre filtros de fibra de cuarzo en captadores de alto y/o bajo volumen.

Para la interpretación de los niveles de partículas y de otros contaminantes, se utilizan diferentes herramientas como mapas de aerosoles, imágenes satélite y cálculo de retrotrayectorias. Todas estas aplicaciones utilizadas están disponibles en internet y se descargan diariamente para tener una base de datos actualizada.

ANALIZADORES AUTOMÁTICOS DE NO_x, SO₂, CO, O₃, PM Y BTX

En la figura IV.9 se presenta una foto del interior de la cabina de la estación de medida de la calidad del aire con los analizadores y monitores automáticos.

Los analizadores automáticos de contaminantes en el aire consisten en la utilización de alguna propiedad física o química de dicha sustancia, que puede ser detectada y cuantificada de forma continua, generalmente mediante el uso de métodos óptico-electrónicos.

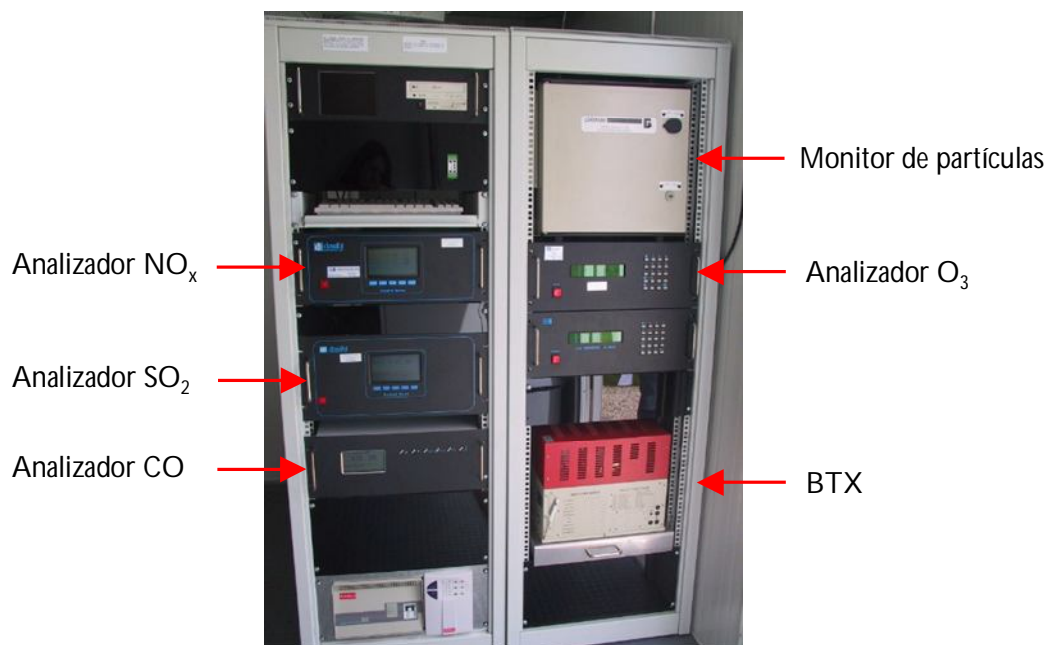


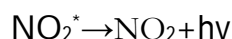
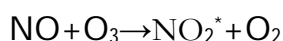
Figura IV.9. Instrumentos de medida de NO_x, SO₂, CO, O₃, BTX y PM

A continuación se hará una descripción de cada uno de los instrumentos de medida presentes en la estación de inmisión.

ANALIZADOR DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO

El método de referencia para la determinación de NO y NO₂ es la quimioluminiscencia, según las normas UNE 77212:1993 y UNE-EN 14211:2006 (AENOR, 2004 y 2006). El principio de funcionamiento del analizador (modelo 2108A,

Dasibi, Milán, Italia) se basa en la reacción del monóxido de nitrógeno con ozono para formar NO_2 . En esta reacción se produce quimioluminiscencia al reaccionar dos especies para formar un compuesto excitado que al volver al estado fundamental emite una radiación característica, en la región del IR (600-2400 nm).

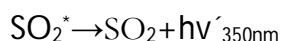
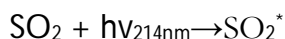


De esta forma se determina la concentración de NO que es proporcional a la intensidad de luz generada en la reacción.

En una segunda etapa el aire muestreado pasa a través de un convertidor catalítico donde el dióxido de nitrógeno se reduce a NO y se mide éste de igual forma que lo descrito anteriormente. La señal eléctrica obtenida es proporcional a la concentración de NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$ convertido a NO). La concentración de NO_2 se determina indirectamente de la diferencia entre esta concentración (NO_x) y la obtenida solo de NO cuando el aire muestreado no ha pasado a través del convertidor.

ANALIZADOR DE DIÓXIDO DE AZUFRE

La medida de la concentración de SO_2 se realiza por fluorescencia ultravioleta, como se describe en los métodos de referencia UNE-ISO 10498:2004 y UNE-EN 14212:2006 (AENOR, 2004 y 2006). La técnica de medida del analizador de SO_2 (modelo 4108A, Dasibi, Milán, Italia) se basa en la absorción y posterior emisión de fluorescencia. Sobre las moléculas de SO_2 incide una radiación ultravioleta proveniente de una lámpara de Zinc, filtrada ópticamente para obtener un haz monocromático puro (214 nm) y se produce una excitación electrónica en las moléculas del gas y la posterior emisión de radiación fluorescente característica, de una longitud de onda más elevada (350 nm), al retornar las moléculas a su estado fundamental.



Dicha intensidad de radiación fluorescente es proporcional al número de moléculas de SO_2 en el volumen de detección y es por tanto proporcional a la concentración de SO_2 .

ANALIZADOR DE MONÓXIDO DE CARBONO

La concentración de CO en aire ambiente se determina con un analizador de CO (modelo 3008, Dasibi, Milán, Italia) que utiliza métodos de infrarrojo no dispersivo conforme a las normas UNE 77252:2003 y UNE-EN 14626:2006 (AENOR, 2003 y 2006).

Este analizador trabaja bajo el principio de que el CO absorbe luz a longitudes de onda específicas y la intensidad de la luz disminuye en proporción inversa a la concentración.

La radiación infrarroja (IR) de banda ancha atraviesa una rueda rotatoria que contiene dos gases distintos sellados en dos celdas (una mitad contiene CO y la otra mitad contiene nitrógeno) antes de ingresar en la celda de muestra.

Cuando el haz de luz IR es interceptado por el filtro que contiene CO (a alta concentración), éste absorbe todas las longitudes de onda específicas a CO, creando un haz luminoso de salida que es insensible al CO (no contiene ninguna longitud de onda capaz de absorber CO). Esta porción del haz (ópticamente filtrada) se designa como "haz de referencia".

Cuando el haz de luz IR es interceptado por el filtro que contiene N₂, éste pasa íntegramente a través del filtro de N₂ sensible a CO (conteniendo las longitudes de onda capaces de absorber CO). Esta porción del haz sin filtrar se designa como "haz de medida".

La rotación de la rueda de filtro de gas da origen a un haz alternativo de referencia y medida de forma continua. Este haz intermitente (medida/referencia) atraviesa la celda de muestra en la que se realiza la medida de CO a través de la medida de la atenuación del "haz de medida". Dado que tanto el haz de referencia como el de medida provienen de la misma fuente emisora, tienen el mismo detector y recorren el mismo camino óptico, la diferencia de medida en la longitud de onda, entre las fases de referencia y medida sólo se verá afectada por la cantidad de CO presente en la muestra y será proporcional a la concentración del monóxido de carbono en la muestra de aire.

ANALIZADOR DE OZONO

Para la determinación de ozono en aire ambiente se utiliza un analizador (modelo 1108A, Dasibi, Milán, Italia) que se basa en los métodos de referencia UNE 77221:2000 y UNE-EN 14625:2005 (AENOR, 2000 y 2005). Dado que la molécula de O_3 absorbe radiación UV, se aprovecha esta característica para realizar la medida de la cantidad de ozono en el aire ambiente. Cuando un haz de luz ultravioleta atraviesa un cierto volumen de gas que contiene moléculas de ozono, se produce una absorción de radiación UV por las mismas, absorción que será máxima para longitudes de onda cercanas a 250 nm (253,7 nm es la característica del ozono). Es necesario realizar dos mediciones: medida de la luz UV del gas de referencia y medida de la luz UV después de pasar por el aire con ozono. La primera de las medidas se realiza haciendo pasar muestra de aire por un filtro de ozono ó depurador (*scrubber*) que es un reactor catalítico, de tal forma que llega libre de este contaminante a la cámara de medida y se puede realizar la medida de referencia. A continuación pasa la muestra de aire con ozono a la cámara y se realiza la medida. La diferencia entre ambas es la concentración de ozono en aire. Para la introducción de muestra con y sin ozono a la cámara existe una válvula que selecciona uno u otro camino.

ANALIZADOR DE BENCENO, TOLUENO Y XILENOS (BTX)

El método de referencia que sigue el analizador de BTX (modelo 8610C, SRI Instruments, Torrance, CA, EEUU) para la determinación de benceno, tolueno y xilenos en aire ambiente es el muestreo automático por aspiración seguido de cromatografía de gases “in situ” (Norma UNE-EN 14662-3:2006) (AENOR, 2006). El analizador es un sistema cromatográfico portátil. La muestra de aire ambiente se hace pasar por el adsorbente (Tenax® GR) situado en el interior del tubo de preconcentración, en el que se produce la adsorción de la muestra. A continuación, la muestra retenida en el tubo de preconcentración se desorbe rápidamente por elevación de la temperatura del tubo de preconcentración hasta los 200 °C y se transfiere mediante el gas portador (nitrógeno) a una columna cromatográfica MXT® de fase enlazada de 15 m x 0,53 mm x 3 µm (100% dimetilsiloxano) (Restek EEUU), donde se produce la separación de los compuestos presentes que posteriormente son medidos por un detector PID. El horno se mantiene a 60 °C durante 21 minutos y a continuación se somete a una rampa de 3,3 °Cmin⁻¹ hasta llegar a la temperatura final de 87 °C.

MONITOR DE PARTÍCULAS

La Norma UNE-EN 12341:1999 (AENOR, 1999) para partículas de diámetro menor de 10 μm expone que la metodología de medida de referencia debe consistir en un cabezal de muestreo de PM_{10} acoplado directamente sobre un sustrato filtrante y un regulador de caudal de aspiración con determinación de los niveles de partículas muestreadas por gravimetría. El funcionamiento de estos equipos tiene que ser de resolución diaria (≈ 24 horas), lo que hace muy difícil cumplir con la obligación de proveer información al público actualizada diariamente, obligación que se realizaría de manera sencilla mediante la utilización de instrumentación automática en continuo, demostrando la equivalencia de los métodos de medida automáticos con el instrumento de referencia según el procedimiento establecido por el Grupo de Trabajo de la Comisión Europea sobre partículas atmosféricas en suspensión (<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/finalwgreportes.pdf>).

Para $\text{PM}_{2,5}$ la norma surgió más tarde, pero el método de referencia es igualmente la determinación gravimétrica (UNE-EN 14907:2006) (AENOR, 2006).

El monitor de partículas ambientales PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1 (modelo 1107, GRIMM, Ainring, Alemania) realiza la medida de partículas mediante la dispersión "*scattering*" a 90° de un haz luminoso láser. El aire ambiente, con múltiples tamaños de partículas, pasa a través de un haz plano generado por un diodo láser. La dispersión del haz láser producida por las distintas partículas, es vista por el detector y se convierte en señales eléctricas. A grandes rasgos, el grado de dispersión identifica el tamaño de partículas, produciendo en el detector, impulsos eléctricos de mayor a menor amplitud. Un microprocesador convierte estos valores a masa mediante una ecuación bien establecida y uniformiza los datos para las categorías PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1 . La ventaja de este equipo frente al gravimétrico es que facilita información de la concentración de partículas de forma continua, lo que facilita el poder dar información a la población en tiempo real.

Además, en una estación de inmisión móvil perteneciente al IUMA, ubicada dentro de las instalaciones de éste, existe un monitor de partículas (modelo 180, GRIMM, Ainring, Alemania) que no sólo permite la medida en continuo automática y simultánea de las fracciones másicas de PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1 , sino que también proporciona la distribución de tamaños y la concentración de las partículas presentes en los aerosoles ambientales (en unidades de número de partículas por litro), desde el tamaño de 0,25 μm hasta el de 32 μm .

CALIBRADOR

Para la comprobación del correcto funcionamiento de los analizadores y la realización de las calibraciones, en la estación de inmisión hay un calibrador (modelo S-2000, SIR, España). Esta unidad está compuesta por:

- *Sistema de dilución*: está compuesto por dos controladores máscos de caudal, uno para el control de caudal de aire ($0-10 \text{ Lmin}^{-1}$) y otro para el control de caudal de gas ($0-100 \text{ mLmin}^{-1}$). Las salidas de estos controladores de caudal están mezcladas en una cámara de dilución de vidrio.
- *Generador de aire cero*: consiste en un compresor, un decantador de humedad y un depurador de gases (*scrubber*), además de un filtro para eliminar partículas.
- *Generador de ozono*: consiste en un bloque de aluminio anodizado que contiene una lámpara UV y por el que se hace pasar aire cero procedente del generador de aire cero, para producir ozono a partir de oxígeno.

Una vez introducidos los datos de concentración de la botella de gas patrón, caudal de aire y concentración final de salida deseada, la unidad realiza los cálculos necesarios y controla los controladores de flujo máscico para que suministren las concentraciones requeridas.

PARÁMETROS METEOROLÓGICOS

Para la medida de la radiación solar, la dirección y velocidad del viento y de la precipitación se dispone de una estación meteorológica y un pluviómetro (figura IV.10).

La estación meteorológica (modelo 03002, R.M. Young Company, Michigan, EEUU) está compuesta por un anemómetro y una veleta para el control y registro de la velocidad y dirección del viento montados sobre un mismo eje que corona la torre meteorológica y por un sensor de radiación solar situado en mitad de misma, en una zona expuesta al sol, sin sombra ni obstáculos cercanos.

La posición de la veleta se transmite por un potenciómetro cuyo voltaje de salida es proporcional a la dirección del viento. La velocidad del viento se mide mediante la rotación de tres cazoletas que produce un voltaje proporcional a ésta.

El pluviómetro (modelo 52202, R.M. Young Company, Michigan, EEUU) es un instrumento de medida de 200 cm^2 de superficie de recogida, situado en el tejado de la cabina, en una zona despejada según normativa. Tiene un sensor que permite conocer

tanto la precipitación acumulada como la intensidad de dicha precipitación mediante un sensor.

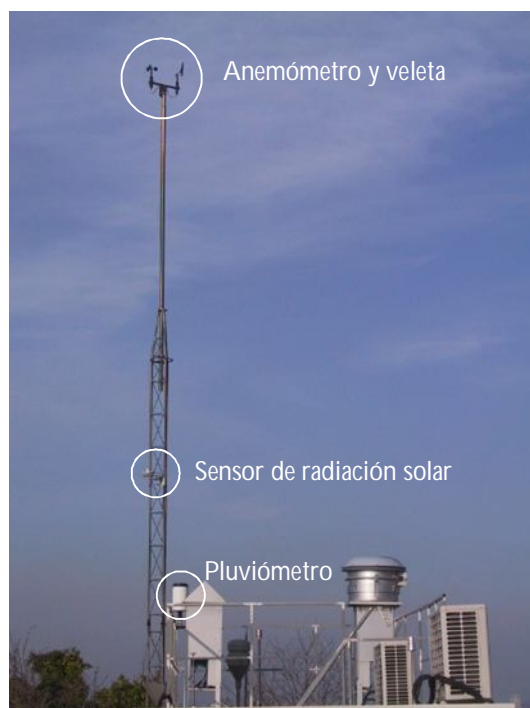


Figura IV.10. Estación meteorológica y pluviómetro

La presión atmosférica es monitorizada por medio de un transductor de presión localizado en el analizador de SO_2 .

La temperatura y humedad relativa se miden mediante un sensor (*modelo 1.153 FH*) colocado en el tejado de la estación de inmisión, que está conectado con el monitor de partículas.

IV.3 SISTEMA CROMATOGRÁFICO SEMI-AUTOMÁTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

El equipo para la determinación de COV está situado en el interior de una segunda cabina de la estación de inmisión del IUMA (figura IV.11).

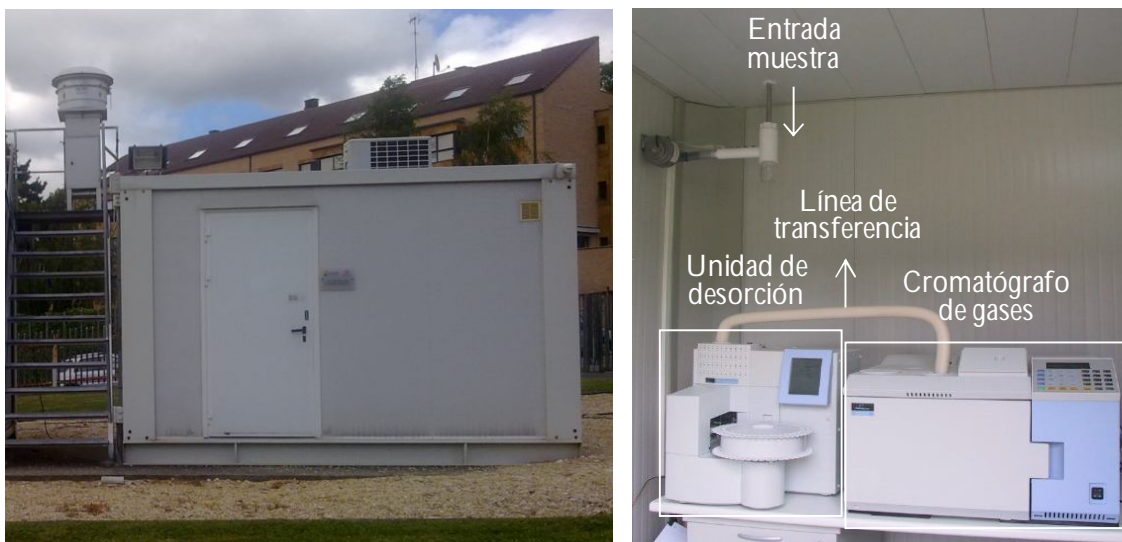


Figura IV.11. Cabina de la estación de inmisión del IUMA y analizador de precursores de ozono semi-automático en su interior

Los elementos esenciales del equipo son un accesorio para la toma de muestra, la unidad de desorción térmica, el cromatógrafo de gases, un sistema informático y equipos auxiliares.

ACCESORIO PARA LA TOMA DE MUESTRA

El sistema cromatográfico semi-automático para la determinación de COV en aire ambiente dispone de un accesorio (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, EEUU) para el muestreo *on-line*. Consta de una bomba que puede succionar aire ambiente o patrón gaseoso según se requiera, mediante una combinación de válvulas, y lo conduce hasta la trampa fría donde se retienen los compuestos.

A la entrada de la unidad de desorción térmica se dispone de una membrana de Nafion® (polímero de ácido perfluorosulfónico) que elimina la humedad de la muestra que se va a analizar, por medio del paso de aire seco en contracorriente a la muestra.

UNIDAD DE DESORCIÓN TÉRMICA TURBOMATRIX (PERKIN-ELMER)

Esta unidad permite trabajar de forma *on-line* combinado con el accesorio para la toma de muestra u *off-line* permitiendo medir hasta 50 muestras retenidas en tubos rellenos de adsorbente colocadas en un carrusel rotatorio.

En el método *on-line* la forma de trabajo de la unidad es la siguiente:

En primer lugar, un brazo neumático coge el tubo vacío de acero inoxidable del carrusel, le saca las dos tapas y lo sitúa en posición vertical entre dos agujeros para sellar el circuito. El aire muestreado pasa a través de él y llega a la trampa fría (figura IV.12) que está rellena de dos adsorbentes: Carbotrap, el más cercano a la entrada de muestra, y que es el más débil y atrapa los compuestos menos volátiles y Carboxen, el situado más alejado de la zona de entrada de muestra, que es el más fuerte para retener los más volátiles. Cuando la trampa se calienta, los COV retenidos son empujados hacia la zona de entrada/salida de muestra, evitando así que los compuestos menos volátiles entren en contacto con el adsorbente más fuerte. De ahí pasan al cromatógrafo a través de una línea de transferencia.



Figura IV.12. Esquema de la trampa fría

Una válvula interna en el Turbomatrix permite muestrear aire ambiente o gas patrón según se requiera. Durante el muestreo continuo de aire ambiente la válvula permanece cerrada y en el momento en el que se desea inyectar gas patrón desde la botella gaseosa esta válvula se abre.

CROMATÓGRAFO DE GASES AUTOSYSTEM XL (PERKIN-ELMER)

Está equipado con dos columnas cromatográficas: columna PLOT de sílice fundida $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ de 50 m x 0,32 mm x 5 μm (Varian, Walnut Creek, CA, EEUU) y columna capilar BP1 de fase enlazada de 50 m x 0,22 mm x 1 μm (100% dimetil siloxano) (SGE international, Ringwood, Victoria, Australia), dos detectores FID cuyo funcionamiento óptimo se consigue mediante la regulación de los flujos del aire y del

hidrógeno que alimentan las llamas y un conmutador de *Dean*[®] cuyo funcionamiento se comentará posteriormente.

SISTEMA INFORMÁTICO

Consta de un software, TotalChrom™ (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, EEUU), que permite el control de todo el sistema mediante una orden de secuencias programadas por el usuario, destinada a controlar la adquisición y el análisis cromatográfico. Al final del análisis, controla el procesado y almacena los cromatogramas y los ficheros.

EQUIPOS AUXILIARES

Compresor para el suministro de aire (Air control S.A.) necesario para el funcionamiento de las válvulas del sistema de desorción térmica, el secado de las muestras y el funcionamiento de los detectores. El aire generado pasa a través de varios filtros para conseguir una elevada pureza.

Sistema generador de hidrógeno a través de la electrólisis del agua HG2200 de Claind (*Lenno, CO, Italia*) que es necesario para el funcionamiento de los detectores.

Sistema de regulación de presión de helio en línea (Carburos Metálicos, Barcelona, España) que permite regular las presiones y disponer de dos botellas de helio en línea, de forma que al acabarse el contenido de la primera, automáticamente pasa a la línea el contenido de la segunda.

Aire acondicionado necesario para el acondicionamiento de la cabina. El horno del cromatógrafo tiene que pasar de la temperatura final del análisis (200 °C) hasta la inicial del siguiente análisis (45 °C) en muy poco tiempo (12 minutos), por lo que se necesita una temperatura ambiente controlada para que el sistema funcione correctamente.

Descripción del sistema

El sistema cromatográfico consiste en un analizador de precursores de ozono que mide COV en tiempo real (horario).

Como ya se comentó en el capítulo I, de los distintos métodos de muestreo de sustancias volátiles en el aire, uno de ellos se basa en el uso de trampas adsorbentes, y éste es el principio del sistema empleado en este estudio, acoplado a un GC-FID.

El modo de operación es el siguiente (figura IV.13): cada hora se determina la concentración de COV en el aire ambiente, aspirando 600 mL de aire a 15 mLmin⁻¹ durante 40 minutos.

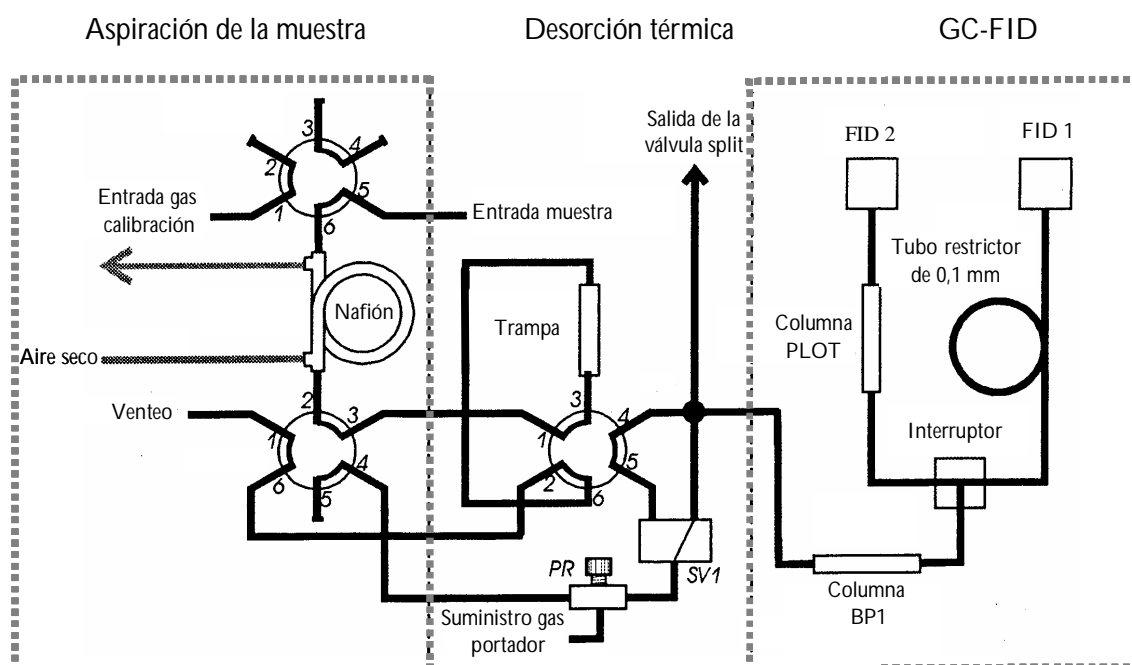


Figura IV.13. Modo de operación del analizador de COV

Los compuestos orgánicos volátiles del aire pasan a través del tubo de acero inoxidable vacío y se dirigen a la trampa fría ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) que tiene los adsorbentes adecuados para que queden retenidos los analitos de interés. Esta temperatura se alcanza a través de un módulo termoelectrónico (enfriador por efecto Peltier). A continuación esta trampa se calienta a una velocidad de $40\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ hasta una temperatura de $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se mantiene durante 5 minutos y los compuestos son arrastrados con el gas portador (helio) (Carbueros Metálicos, Barcelona, España) hasta las columnas cromatográficas en una banda estrecha, a través de la línea de transferencia que conecta el Turbomatrix con el cromatógrafo y que está a una temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para distribuir y separar los analitos entre las dos columnas hay una válvula *Dean*[®]. Todos los compuestos desorbidos de la trampa son dirigidos a la columna BP1, los de menor peso molecular salen de esta columna y son dirigidos a la columna PLOT y de ésta salen hacia el detector 2. Cuando se cierra la válvula *Dean*[®] los compuestos de mayor peso molecular que se separan en la columna BP1 pasan al detector 1 (figura IV.14).

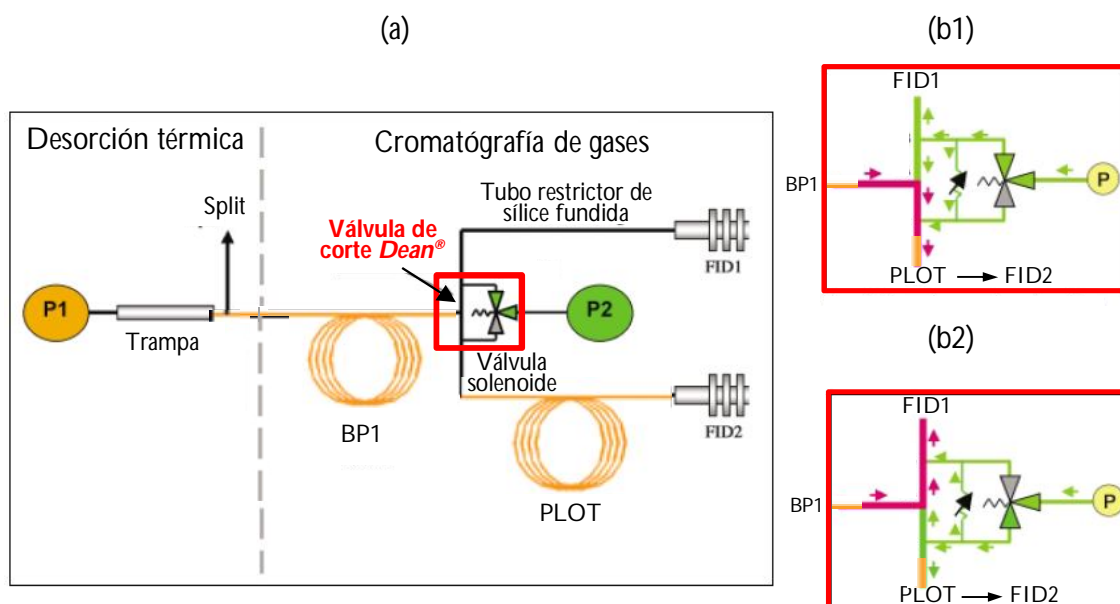


Figura IV.14. Diagrama del sistema cromatográfico de dos columnas configurado con un dispositivo de corte (a) y esquema del sistema de corte que muestra la conmutación de la muestra a la columna PLOT (b1) o al detector FID 1 (b2)

Las columnas se someten al programa de temperaturas que se muestra en la figura IV.15 y los dos detectores FID se mantienen a una temperatura de 250°C.

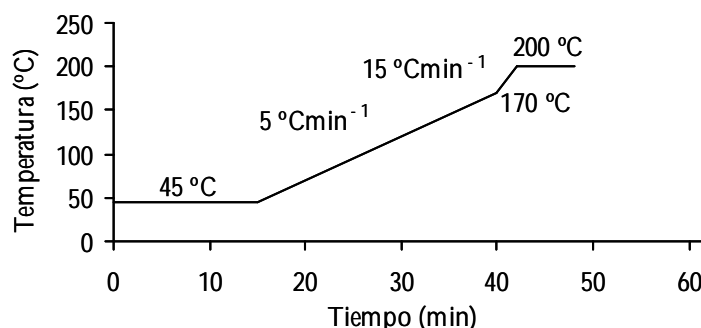


Figura IV.15. Programa de temperaturas del horno del cromatógrafo de gases

Este sistema de doble columna acorta los tiempos de análisis y además permite proteger la columna PLOT de contaminaciones por compuestos de elevado peso molecular.

Al mismo tiempo que se están realizando los cromatogramas correspondientes a la primera muestra, en el Turbomatrix se aspira la siguiente y se van reteniendo los analitos de interés en la trampa fría, de modo que al acabar el primer cromatograma ya se inyecta una segunda muestra en el cromatógrafo y así sucesivamente. De ahí que la

resolución de muestras sea horaria, a pesar de que el tiempo de muestreo es de 40 minutos y el programa de temperaturas dura 48 minutos.

Se determinan un total de 35 COV: etano, propano, i-butano, n-butano, i-pentano, n-pentano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, hexano, ciclohexano, 2,2,4-trimetilpentano, heptano, octano, eteno, propeno, trans-2-buteno, 1-buteno, isobuteno, cis-2-buteno, 1,3-butadieno, trans-2-penteno, cis-2-penteno, 1-penteno, etino, propino, benceno, tolueno, etilbenceno, m+p-xilenos, o-xileno, 1,3,5-trimetilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 123-trimetilbenceno e isopreno.

IV.4 HERRAMIENTAS METEOROLÓGICAS, MAPAS DE CONCENTRACIÓN DE PARTÍCULAS E IMÁGENES SATÉLITE

La concentración del material particulado y de otros contaminantes no sólo está afectada por los procesos de contaminación local, sino que también depende de los episodios de contaminación a larga distancia. Para la interpretación del origen de altos niveles de partículas, principalmente, así como del lugar de procedencia de otros contaminantes, se utilizan algunas herramientas accesibles libremente a través de internet y que están disponibles en una base de datos del IUMA, ya que se descargan diariamente. Esta base de datos se compone del cálculo de retrotrayectorias, mapas de aerosoles e imágenes de satélite.

A continuación se describe detalladamente cada una de ellas.

RADIOSONDEOS

El centro Meteorológico Territorial en Galicia de la AEMET lanza diariamente dos globos sonda a la atmósfera, uno a las 12 horas (UTC, *Universal Time Coordinated*, hora universal coordinada) y otro a las 0 horas (UTC), que pueden decodificarse mediante el software RAOB (programa de observación de radiosondeos para perfiles de temperatura, *RAwinsonde OBservation program for temperature profiles*) (Environmental Research Services, Matamoras PA, EEUU). Con este programa puede obtenerse la profundidad de la capa de mezcla atmosférica que es la que limita la dispersión de los contaminantes en la atmósfera, así como los diferentes tipos de inversiones atmosféricas y la altura a la que se producen.

RETROTRAYECTORIAS

El cálculo de retrotrayectorias de masas de aire se realiza con el modelo HYSPLIT de la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*, Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos) (Draxler y Rolph, 2003). Con este cálculo se puede determinar de forma aproximada el origen de la masa de aire que alcanza un punto determinado. Se realiza a tres alturas diferentes: 750, 1500 y 2500 m sobre el nivel del mar (AMSL, *Above Mean Sea Level*) durante los 5 días (120 horas) anteriores a la llegada de dichas masas al punto de muestreo (43°19'N-8°24'O).

Se diferencian 8 orígenes de las masas de aire, tal y como se muestra en la figura IV.16: europeo (EU), mediterráneo (MED), norte de África (NAF), atlántico suroeste (ASW), atlántico oeste (AW), atlántico noroeste (ANW), atlántico norte (AN) y regionales (REG).

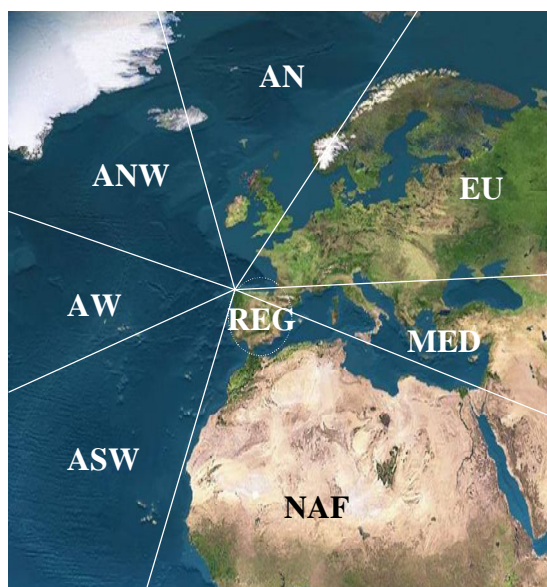


Figura IV.16. Clasificación de los orígenes de las masas de aire que llegan al IUMA

MAPAS DE CONCENTRACIÓN DE AEROSOLES

Los mapas de concentración de aerosoles utilizados son el NAAPS (*Navy Aerosol Analysis and Prediction System*, Sistema de Predicción y Análisis de la Marina) que proporciona información, en una única imagen, sobre el espesor óptico del aerosol y la concentración en superficie de sulfato, polvo mineral y partículas carbonosas derivadas de la combustión de biomasa (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol.html>) (figura IV.17a) y el ICoD-BSC/DREAM (*Insular Coastal Dynamics-Barcelona Supercomputing Center/Dust REgional Atmospheric Model*, dinámicas costeras insulares-centro de supercomputación de

Barcelona/modelo atmosférico de polvo regional) (Nickovic *et al.*, 2001) que muestra las áreas afectadas por las masas de aire cargadas de polvo mineral de origen desértico y las concentraciones esperadas a nivel de superficie, así como las isobaras a nivel de superficie y la precipitación esperada (<http://www.bsc.es/projects/earthscience/DREAM.html>) (figura IV.17b).

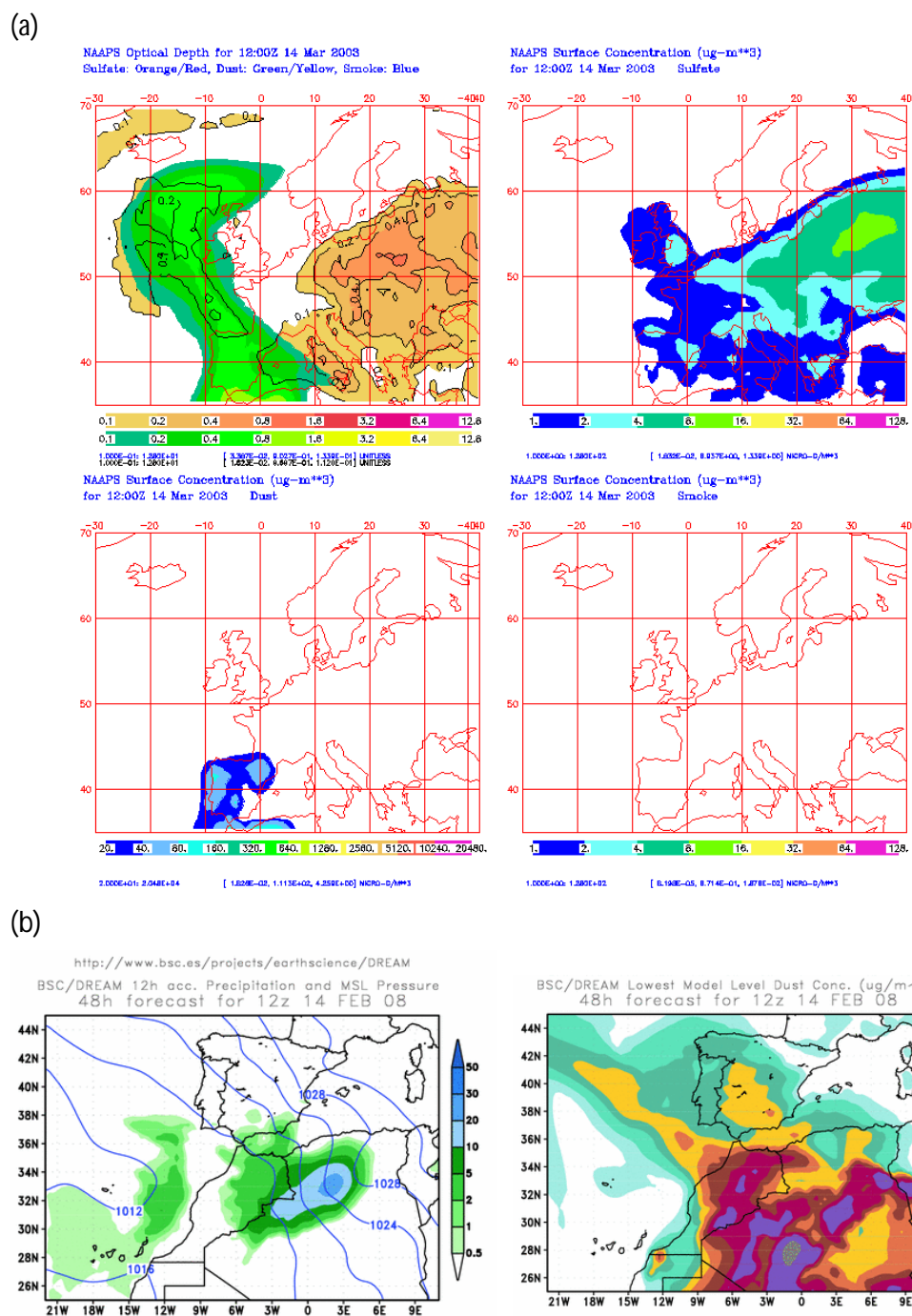


Figura IV.17. Mapas de aerosoles (a) NAAPS para el día 3-3-03 a las 12 horas y (b) ICoD/DREAM para el día 14-2-08 a las 12 horas

IMÁGENES DE SATÉLITE

El SeaWifs (*Sea-viewing Wide Field-of-view Sensor*, Sensor de Visión de Campo Amplio del Mar) de la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*, Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio de los Estados Unidos) (<http://seawifs.gsfc.nasa.gov.html>) es un sensor que proporciona datos cuantitativos sobre las propiedades bio-ópticas del océano, como el color de la superficie de los océanos, de los que puede derivarse información sobre la concentración de diversos pigmentos como la clorofila, que está directamente relacionada con el tipo de las plantas marinas microscópicas (fitoplancton). La utilidad que presenta para este estudio, es la de proporcionar imágenes en las que se pueden identificar masas de aire cargadas de polvo africano sobre el mar, como por ejemplo, la imagen mostrada en la figura IV.18.

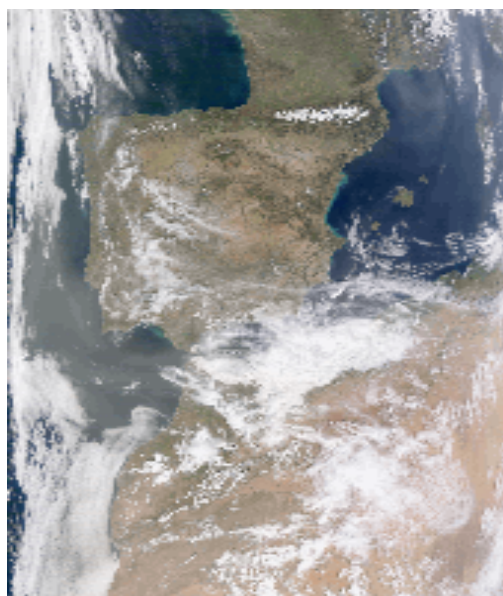


Figura IV.18. Imagen del SeaWifs

IV.5 GARANTÍA DE LA CALIDAD DE DATOS

Para garantizar lo más posible la calidad de los datos obtenidos con cada uno de los instrumentos utilizados, se llevaron a cabo una serie de actividades, protocolos e intercomparaciones entre diferentes equipos. Además, para algunos de los datos presentados en este estudio se ha calculado la incertidumbre asociada, es decir, el intervalo de confianza dentro del cual se encontrará, con una probabilidad del 95%, el valor verdadero del analito dado.

IV.5.1 ESTACIÓN DE MEDIDA DE CALIDAD DEL AIRE

Para garantizar el correcto funcionamiento de todos los analizadores y/o sondas, y la calidad de las medidas realizadas se llevan a cabo una serie de actividades de diferente periodicidad.

Diariamente se visita la estación de inmisión y por medio de la observación visual de los diagnósticos de los diferentes analizadores y de los datos instantáneos recogidos mediante un equipo de adquisición de datos y comunicaciones (modelo SIR SCADA S-4001 y software de adquisición modelo SIR PDWDAS) se puede detectar alguna anomalía en el funcionamiento de los equipos/sondas.

El sistema de adquisición recoge la señal de cada analizador/sonda y la transforma en concentración u otro parámetro, que se puede visualizar con el programa PDWDAS. Debido al elevado número de datos generados diariamente y a que los sistemas de adquisición de datos eran independientes e incompatibles entre sí, se implantó una herramienta informática, denominada PALMA, desarrollada en colaboración con el Laboratorio de Ingeniería del Software del Departamento de Tecnología de la Información y de las Comunicaciones de la Universidad de la Coruña (Andrade *et al.*, 2006). Esta herramienta es accesible a través de Internet (<http://palma.udc.es>) y dispone de las siguientes funcionalidades:

- Adquisición de datos vía remota a través de MODEM o protocolo TPC/IP
- Generación automática de diferentes tipos de gráficas
- Descarga automática de imágenes y predicciones de diferentes direcciones web meteorológicas y de contaminación
- Registros de comprobaciones periódicas de los analizadores automáticos
- Generación automática de diferentes tipos de gráficas

Los datos provenientes de la estación se descargan de PALMA y se evalúan, se validan y se procesan.

Cada 15 días se realiza la verificación de cero (CERO) y de gas de rango (SPAN) para cada uno de los analizadores de gases. Para dicho fin se utiliza un calibrador, que mezcla los gases de referencia (patrón de 50 ppm de NO, NO_x y SO₂ y de 2020 ppm de CO en nitrógeno, Carbuos Metálicos, Barcelona, España) o el ozono generado por él mismo, con aire cero en las proporciones deseadas para la concentración especificada.

Se anotan todos los diagnósticos de cada equipo antes de llevar a cabo la comprobación. A continuación se realiza el CERO (introducción de aire limpio, sin contaminantes) para todos los analizadores y se anota el valor medido. Seguidamente, se realiza el SPAN para cada analizador por separado. Se adopta como criterio de aceptación una deriva del $\pm 10\%$ entre el valor medido y la concentración introducida en el analizador. En caso de no pasar este criterio se toman las medidas oportunas como el cambio de la ganancia del equipo hasta pasar el criterio o en caso de no obtener un valor satisfactorio se procede a la realización de una revisión y/o reparación. Todas las comprobaciones de los equipos quedan registradas en formularios específicos para cada gas contaminante y en PALMA. A modo de ejemplo, en la figura IV.19 se muestra una gráfica con los valores obtenidos en las diferentes comprobaciones del analizador de SO₂ durante los años 2003 y 2004.

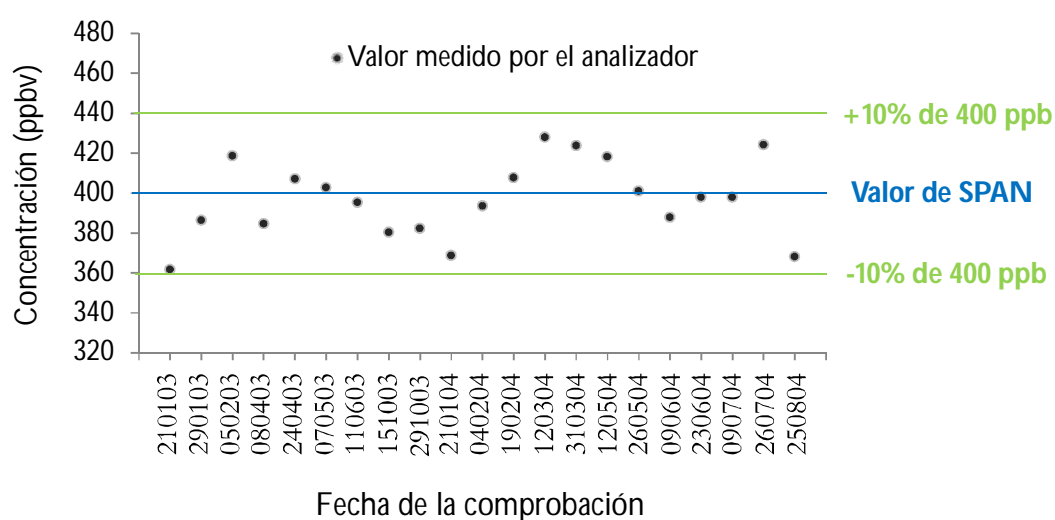


Figura IV.19. Comprobación del analizador de SO₂ durante los años 2003 y 2004

Además, semestralmente se lleva a cabo un programa de mantenimiento preventivo y correctivo para todos los analizadores y estación meteorológica, al igual que la calibración multipunto de los analizadores mediante la introducción de diferentes concentraciones de gas, asegurando el funcionamiento correcto de éstos. Estas actividades las realiza una empresa externa, tal y como se explica a continuación.

Previo a la calibración de los analizadores se verifica el correcto funcionamiento del calibrador que servirá posteriormente para la verificación de los analizadores de gases. Para ello se calibran los dos medidores de flujo másico internos a partir de un contador de burbuja Gillian previamente calibrado por ENAC (Entidad Nacional de Acreditación). Se realizan 5 puntos para cada medidor que se representan en una hoja de cálculo: el flujo del medidor másico frente al flujo medido con el medidor Gillian. Se obtiene una recta de regresión y se introducen los valores de la calibración en el calibrador.

Una vez que se ha calibrado el calibrador se procede a la calibración de los equipos automáticos de medida. Las concentraciones de los patrones introducidos en los equipos son: 0, 100, 200, 300 y 400 ppbv (NO , NO_2 , SO_2 , O_3) y de 0 a 40 ppm de CO .

En el año 2005 se enviaron todos los equipos a una empresa acreditada por ENAC para la calibración. Para dicha calibración se generaron cinco concentraciones de referencia de la escala de medida (rango de calibración) y se repitieron cinco veces las medidas en cada punto seleccionado. Para los analizadores de NO_x y SO_2 se generaron y midieron las concentraciones de 1, 100, 200, 300 y 400 ppbv, para el analizador de CO las concentraciones ensayadas fueron 0,1, 5, 10, 15 y 20 ppmv y para el analizador de ozono se generaron las concentraciones de 50, 100, 200, 300 y 400 ppbv.

Las ecuaciones de las rectas obtenidas, los coeficientes de correlación (r) y determinación (r^2) y el rango de incertidumbres expandidas (\pm) para todos los niveles de concentración estudiados (obtenidas multiplicando la incertidumbre típica de medición por el factor de cobertura $k=2$, al 95% de confianza), se muestran en la tabla IV.1.

Tabla IV.1. Ecuaciones de la rectas de calibrado de los diferentes analizadores, coeficientes de correlación (r) y determinación (r²) e incertidumbre asociada

Analizador	Rango	Ecuación recta	r	r ²	Incertidumbres (%)
NO _x (NO)	1-400 ppb	y=1,00x-0,64	1,00	1,00	12,1-14,0
SO ₂	1-400 ppb	y=1,00x-0,62	1,00	1,00	10,3-15,2
CO	0-20 ppm	y=0,99x+0,01	1,00	1,00	0,44-0,58
O ₃	50-400 ppb	Y=1,00x+1,25	1,00	1,00	3,1-12,8

Los límites de detección (LD) de los analizadores son 2 ppb para los NO_x, 1 ppb para el SO₂, 0,05 ppm para el CO y 1 ppb para el ozono.

IV.5.1.1 CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES DE LA MEDIDA DE NO_x, SO₂, CO Y O₃

Se ha calculado la incertidumbre asociada a la medida de la concentración de los gases contaminantes (NO_x, SO₂, CO y O₃) según la norma UNE-EN ISO 20988:2007 (AENOR, 2007).

La incertidumbre asociada a la medición de los diferentes gases (u) se evalúa a partir de las derivas de cero y gas de rango y teniendo en cuenta la incertidumbre del patrón de transferencia:

$$u = \sqrt{u^2(e) + y^2 \cdot \left(\frac{u(\beta)}{\beta} \right)^2 + y^2 \cdot \left(\frac{u(y_s)}{y_s} \right)^2}, \text{ donde :}$$

$$u^2(e) = \text{incertidumbre típica de la corrección de cero, } u^2(e) = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_1^N x_0^2}$$

$$u^2(\beta) = \text{incertidumbre típica de la corrección de la pendiente, } u^2(\beta) = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_1^N (1 - \beta)^2}$$

siendo β la relación entre el valor de gas de rango producido y el valor medido por el analizador.

$u(y_s)$ es la incertidumbre típica del gas de rango.

La incertidumbre expandida al 95% de confianza se calcula como: $U = k * u$, siendo k el factor de cobertura al 95% de confianza.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla IV.2 y se han calculado a partir de gas de rango de 200 ppbv de NO, 400 ppbv de SO₂, 300 ppbv de O₃ y 5 ppmv de CO. La y representa el resultado de la medida, $u(y)$ representa la incertidumbre típica y $W_{0,95}(y)$ representa la incertidumbre expandida.

Tabla IV.2. Incertidumbre asociada a diferentes concentraciones para los analizadores automáticos

	y	$u(y)$	$W_{0,95}(y)$		y	$u(y)$	$W_{0,95}(y)$
NO _x (µgm ⁻³)	1	0,1	25%	CO (mgm ⁻³)	0,1	0,02	34%
	2	0,1	15%		0,2	0,02	18%
	5	0,3	11%		0,3	0,02	13%
	10	0,5	10%		0,4	0,02	11%
	20	0,9	10%		0,5	0,02	10%
	40	1,9	10%		0,8	0,03	8%
	60	2,8	10%		1	0,04	8%
	80	3,7	10%		1,2	0,04	7%
	100	4,7	10%		1,5	0,05	7%
	120	5,6	10%		2	0,07	7%
SO ₂ (µgm ⁻³)	1	0,2	45%	O ₃ (µgm ⁻³)	2	0,1	13%
	2	0,2	24%		10	0,6	13%
	5	0,3	12%		20	1,3	13%
	20	0,8	8%		30	1,9	13%
	60	2,3	8%		50	3,1	13%
	120	4,5	8%		100	6,2	13%
	180	6,7	8%		150	9,4	13%
	210	7,9	8%		200	12,5	13%
	300	11,2	8%		250	15,6	13%
	350	13,1	8%		300	18,7	13%

y : resultado de la medida
 $u(y)$: incertidumbre típica
 $W_{0,95}(y)$: incertidumbre expandida

La incertidumbre típica crece con y (resultado de la medición), y la incertidumbre expandida (%) es mayor en los niveles más bajos, es decir, en las concentraciones que más se aproximan a los límites de detección de los equipos.

También se han cuantificado las incertidumbres de las medias temporales calculadas ($u(C_T)$) según la norma UNE-ISO 11222:2005 (AENOR, 2005), principalmente para evaluar el cumplimiento de la legislación a través de valores medios. La incertidumbre de las medias temporales depende de la incertidumbre de los resultados de medida ($u_M^2(C_T)$), así como de la incertidumbre debida a la cobertura incompleta del conjunto de medidas ($u_S^2(C_T)$).

$$u^2(C_T) = u_M^2(C_T) + u_S^2(C_T)$$

La incertidumbre media al cuadrado de la media temporal C_T debida al sistema de medición u_M ($u_M^2(C_T)$) viene dada por la ecuación:

$$u_M^2 = u_r^2 + u_{nr}^2$$

donde:

u_r^2 designa la parte aleatoria debida a cambios aleatorios en el proceso de medición y a variaciones aleatorias de magnitudes de influencia del proceso de medición, que tienen lugar bajo mediciones de medida. Se evalúa por la varianza de la respuesta del sistema de medición a la aplicación repetida de patrones de verificación en las condiciones de medición (verificaciones de cero y rango). Este valor de incertidumbre se calcula teniendo en cuenta las varianzas de las desviaciones del cero y de la pendiente de aplicación de gas de rango.

u_{nr}^2 designa la parte no aleatoria como puede ser la incertidumbre típica conocida del patrón de transferencia.

La incertidumbre debida a la cobertura incompleta de datos para el cálculo de la media se determina por medio de la ecuación:

$$u_S^2 = \left[1 - \frac{N}{N_{\max}} \right] \frac{1}{N} S^2(C_i)$$

donde:

N es el número de datos con los que se ha calculado la media

N_{\max} es el número de datos máximos que se podría tener para calcular dicha media

$S^2(C_i)$ designa la varianza de los valores medidos

La incertidumbre estándar combinada (u) de una media temporal C_T se determina a través de la combinación de todas las ecuaciones anteriores:

$$u = \sqrt{u^2_M(C_T) + u^2_S(C_T)}$$

La incertidumbre expandida al 95% de confianza se calcula como: $U = k * u$, siendo k el factor de cobertura al 95% de confianza.

Dichas incertidumbres se reflejan en las tablas correspondientes al apartado de cumplimiento de la legislación y en la tabla IV.3 se muestran los rangos entre los que se encuentran dichas incertidumbres para las concentraciones medias calculadas.

Tabla IV.3. Incertidumbre (en μgm^{-3} para NO_x , SO_2 y O_3 y en mgm^{-3} para CO) asociada al cálculo de los niveles medios de los diferentes contaminantes

	Período de cálculo de los niveles medios		
	Anual	Diario	Octohorario
NO_x	3-3,2	18,8	
SO_2	11,5-13,7	13,8-15,6	
CO			0,1-0,2
O_3			7,3-7,9

IV.5.1.2 ANALIZADOR DE BENCENO, TOLUENO Y XILENOS

Para el analizador de BTX también se realizan comprobaciones cada 15 días. Para ello se inyectan concentraciones desde 1,4 hasta 3,7 μgm^{-3} , según el compuesto, y se comparan las áreas obtenidas con las obtenidas para la misma concentración del último calibrado realizado. En caso de que las diferencias sean muy grandes se realiza un nuevo calibrado con al menos 4 puntos de concentración.

IV.5.1.3 MONITOR DE PARTÍCULAS

Para la demostración de equivalencia del monitor de partículas con el método de referencia se toman medidas paralelas de ambos equipos durante distintas épocas del año. El muestreo en filtros de las fracciones PM_{10} y $\text{PM}_{2,5}$ y la obtención de la concentración másica de éstas, se lleva a cabo tal y como se describe a continuación.

Se utilizan filtros de fibra de cuarzo que se someten a un pretratamiento en horno mufla a 400 °C durante 12 horas como mínimo, para eliminar la materia orgánica presente en el filtro, debido a que a la mayoría de las muestras recogidas se les realizan análisis posteriores de compuestos orgánicos a niveles traza. El filtro se acondiciona en

una sala a una temperatura de 20 ± 1 °C y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa durante 48 horas, antes y después del muestreo y se pesa anterior y posteriormente al muestro, para la determinación de la concentración de partículas. Los equipos utilizados para el muestreo de PM_{10} y $PM_{2,5}$ son equipos de referencia de acuerdo con las normas, Graseby-Andersen (Gibsonville, EEUU) y Digital DHA-80 (Digital Elektronik AG, Hegnau, Suiza).

Con el objetivo de demostrar la equivalencia del equipo de medición continua (GRIMM) con el método de referencia, se intercompararon los niveles de PM_{10} y $PM_{2,5}$ obtenidos por el método gravimétrico y el espectrómetro láser siguiendo el protocolo de la guía para los estados miembros sobre medidas de PM_{10} e intercomparación con el método de referencia (Grupo de Trabajo de la Comisión Europea sobre partículas atmosféricas en suspensión, 2001). Para que la correlación entre ellos sea válida han de cumplirse una serie de condiciones:

- Se requiere como mínimo dos conjuntos de medidas: uno realizado durante la estación fría y otro durante la cálida
- El número mínimo de datos no debe ser inferior a 30
- El coeficiente de regresión o determinación (R^2) ha de ser mayor o igual a 0,8 y la ordenada en el origen ha de estar entre $\pm 5 \mu g m^{-3}$

Para la intercomparación solamente se podrán utilizar períodos cuya concentración media esté por encima de $10 \mu g m^{-3}$.

En la figura IV.20 se presentan las gráficas de comparación entre los dos métodos para PM_{10} y $PM_{2,5}$ durante el año 2008.

Se cumplieron todas las condiciones establecidas para la realización de la comparación a excepción del número mínimo de datos y del cálculo en diferentes estaciones del año debido a la falta de datos con el método gravimétrico.

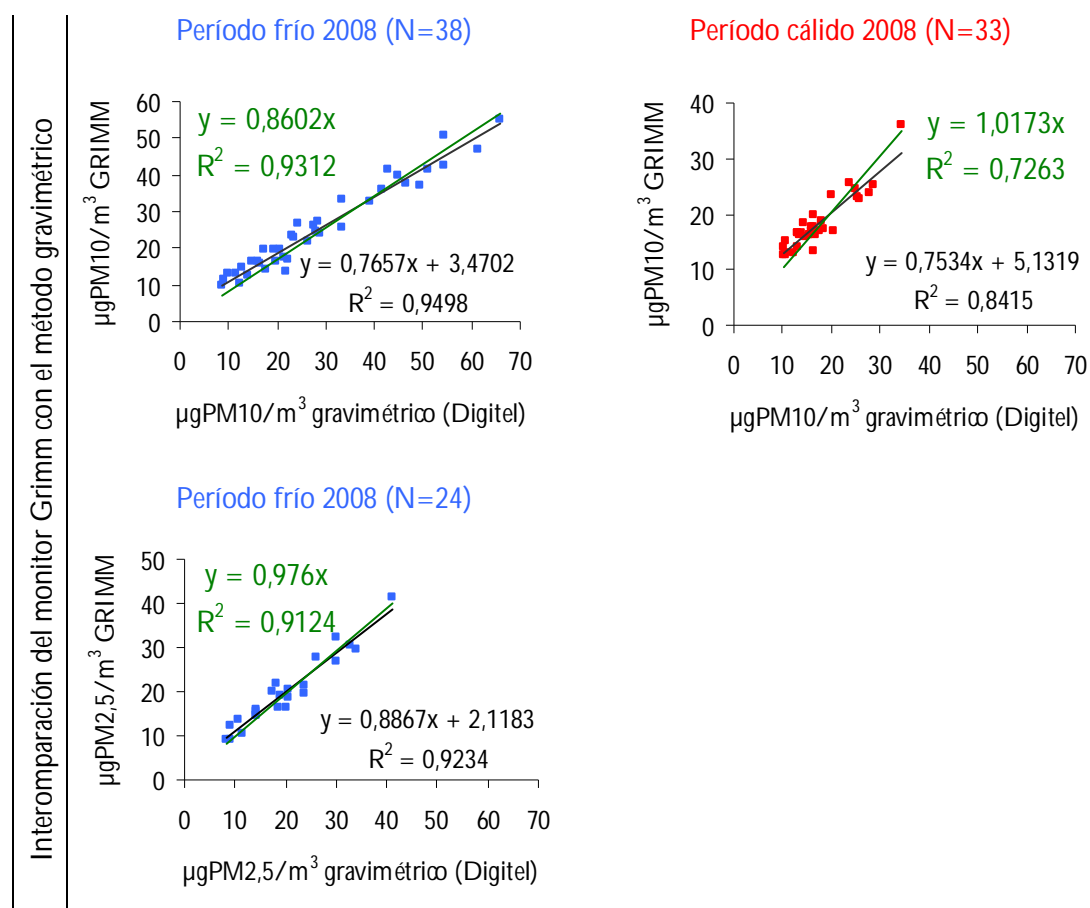


Figura IV.20. Obtención del factor de corrección para el espectrómetro láser (Grimm) con respecto al método gravimétrico de referencia, durante el año 2008

Los factores de corrección se calculan como $1/\text{pendiente}$ de la recta forzada a pasar por el origen (tabla IV.4).

Tabla IV.4. Factores de corrección para el Grimm durante el período de muestreo

Período frío		Período cálido	
N	Factor	N	Factor
2003		26	$PM_{10} = 1,17 * \text{Valor Grimm}$
2004	34 $PM_{10} = 2,18 * \text{Valor Grimm}$	50	$PM_{10} = 1,94 * \text{Valor Grimm}$
	38 $PM_{2,5} = 1,50 * \text{Valor Grimm}$	59	$PM_{2,5} = 1,77 * \text{Valor Grimm}$
2008	38 $PM_{10} = 1,16 * \text{Valor Grimm}$	33	$PM_{10} = 0,99 * \text{Valor Grimm}$
	24 $PM_{2,5} = 1,02 * \text{Valor Grimm}$		

IV.5.2 SISTEMA CROMATOGRÁFICO SEMI-AUTOMÁTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

El equipo de medida de los COV ha estado operando de forma continua durante los tres años de muestreo y únicamente se ha detenido su funcionamiento en caso de calibraciones, revisiones del equipo o deterioro de alguno de sus elementos o equipos auxiliares.

Diariamente se visitó la estación para comprobar el suministro eléctrico y verificar el correcto funcionamiento del equipo de medida y de los equipos auxiliares. Además, cada cierta periodicidad se llevó a cabo una serie de tareas que se resumen en la siguiente tabla:

Tabla IV.5. Tareas realizadas durante en funcionamiento del equipo de precursores de ozono

TAREA	PERIODICIDAD
Purgado de agua del compresor de aire	En función de la situación meteorológica. Cada dos o tres días cuando llueve y cada 15 días en caso de no llover
Llenado del generador de hidrógeno con agua	15 días
Introducción de una secuencia de operación rutinaria del equipo	9 días
Cambio de filtros de gases	Anual
Revisión y mantenimiento del equipo por un técnico de Perkin Elmer	Anual
Revisión de la línea de gases por un técnico de Carburos Metálicos	Bianual

IV.5.2.1 IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN

A pesar de que se ha creado un método de procesado automático, todos los cromatogramas obtenidos fueron revisados uno a uno para garantizar la correcta integración de todos los picos, tanto los identificados como los sin identificar, y la correcta asignación de nombres a los identificados.

Para la identificación y la cuantificación de los compuestos en las muestras de aire ambiente se utilizaron dos patrones certificados del National Physical Laboratory: "Secondary gas standard 30 hydrocarbons mixture" (patrón 1) y "30 component EU Directive

ozone precursor mixture" (patrón 2) (Teddington, Middlesex, UK) que consisten en mezclas de COV en nitrógeno. Los compuestos y concentraciones de los patrones se muestran en la tabla IV.6.

Tabla IV.6. Concentraciones (ppbv) de los COV en los patrones gaseosos

Compuesto	Patrón 1	Patrón 2	Compuesto	Patrón 1	Patrón 2
Etano	8,65	4,11	trans-2-Penteno	4,94	3,83
Eteno	4,52	4,08	cis-2-Penteno	2,54	-
Etino	9,60	4,07	Isopreno	3,10	3,97
Propano	3,84	4,07	2-Metilpentano	1,89	3,96
Propeno	4,34	4,02	3-Metilpentano	2,93	-
Propino	2,67	-	Ciclohexano	5,04	-
n-Butano	2,01	3,96	n-Hexano	3,33	3,97
Isobutano	1,27	4,08	Benceno	5,70	3,99
Isobuteno	4,27	-	Heptano	2,56	3,92
1-Buteno	4,25	3,9	Tolueno	4,40	3,94
trans-2-Buteno	1,44	3,96	Octano	-	3,96
cis-2-Buteno	2,85	3,91	Etilbenceno	1,80	3,9
1,3-Butadieno	5,76	4,02	m+p-Xilenos	2,24	7,75
n-Pentano	1,18	4,02	o-Xileno	1,47	4,02
Isopentano	1,47	3,99	1,2,4-Trimetilbenceno	1,13	4,17
2,2,4-Trimetilpentano	-	3,99	1,3,5-Trimetilbenceno	1,32	4,01
1-Penteno	-	3,9	1,2,3-Trimetilbenceno	-	3,9

La identificación de los compuestos en las muestras se realizó comparando los tiempos de retención con los de los compuestos en el gas patrón. En la tabla IV.7 se muestran todos los COV identificados, por orden de elución y según la columna cromatográfica en la cual se separan.

Los compuestos sombreados en gris en dicha tabla son los 29 COV (tomando los dos isómeros del 2-penteno como un único compuesto) que las Directivas 2002/3/CE y 2008/50/CE recomiendan medir.

Tabla IV.7. Número de pico y tiempo de retención (t_R) de los COV identificados en este estudio

Columna PLOT (C ₂ -C ₆)			Columna BP1 (C ₆ -C ₉)		
Nº pico	t_R (min)	Compuesto	Nº pico	t_R (min)	Compuesto
1	6,7	Etano ^{1,2}	1	10,2	Hexano ^{1,2}
2	7,4	Eteno ^{1,2}	2	14,1	Benceno ^{1,2}
3	9,2	Propano ^{1,2}	3	15,0	Ciclohexano ¹
4	16,1	Propeno ^{1,2}	4	18,0	2,2,4-TMP ²
5	18,7	i-Butano ^{1,2}	5	18,8	Heptano ^{1,2}
6	20,1	n-Butano ^{1,2}	6	23,2	Tolueno ^{1,2}
7	22,6	Etino ^{1,2}	7	26,7	Octano ²
8	26,3	t2-Buteno ^{1,2}	8	29,4	Etilbenceno ^{1,2}
9	26,8	1-Buteno ^{1,2}	9	29,8	m+p-Xilenos ^{1,2}
10	27,7	i-Buteno ¹	10	31,1	o-Xileno ^{1,2}
11	28,3	c2-Buteno ^{1,2}	11	35,0	1,3,5-TMB ^{1,2}
12	29,3	i-Pentano ^{1,2}	12	36,2	1,2,4-TMB ^{1,2}
13	30,2	n-Pentano ^{1,2}	13	37,6	1,2,3-TMB ²
14	32,2	1,3-Butadieno ^{1,2}	¹ Patrón 1 ² Patrón 2 2,2,4-Trimetilpentano (2,2,4-TMP) 1,3,5-Trimetilbenceno (1,3,5-TMB) 1,2,4-Trimetilbenceno (1,2,4-TMB) 1,2,3-Trimetilbenceno (1,2,3-TMB)		
15	33,3	t2-Penteno ^{1,2}			
16	34,9	1-Penteno ²			
17	35,8	Propino ¹			
18	36,2	c2-Penteno ¹			
19	36,6	2MPE ^{1,2}			
20	36,7	3MPE ¹			
21	38,5	Isopreno ^{1,2}			

¹ Patrón 1² Patrón 2

trans-2-Buteno (t2-buteno)

cis-2-Buteno (c2-buteno)

trans-2-Penteno (t2-penteno)

cis-2-Penteno (c2-penteno)

2-Metilpentano (2MPE)

3-Metilpentano (3MPE)

En las figuras IV.21-IV.22 se muestran los cromatogramas correspondientes a ambos patrones, con la identificación de todos los compuestos analizados.

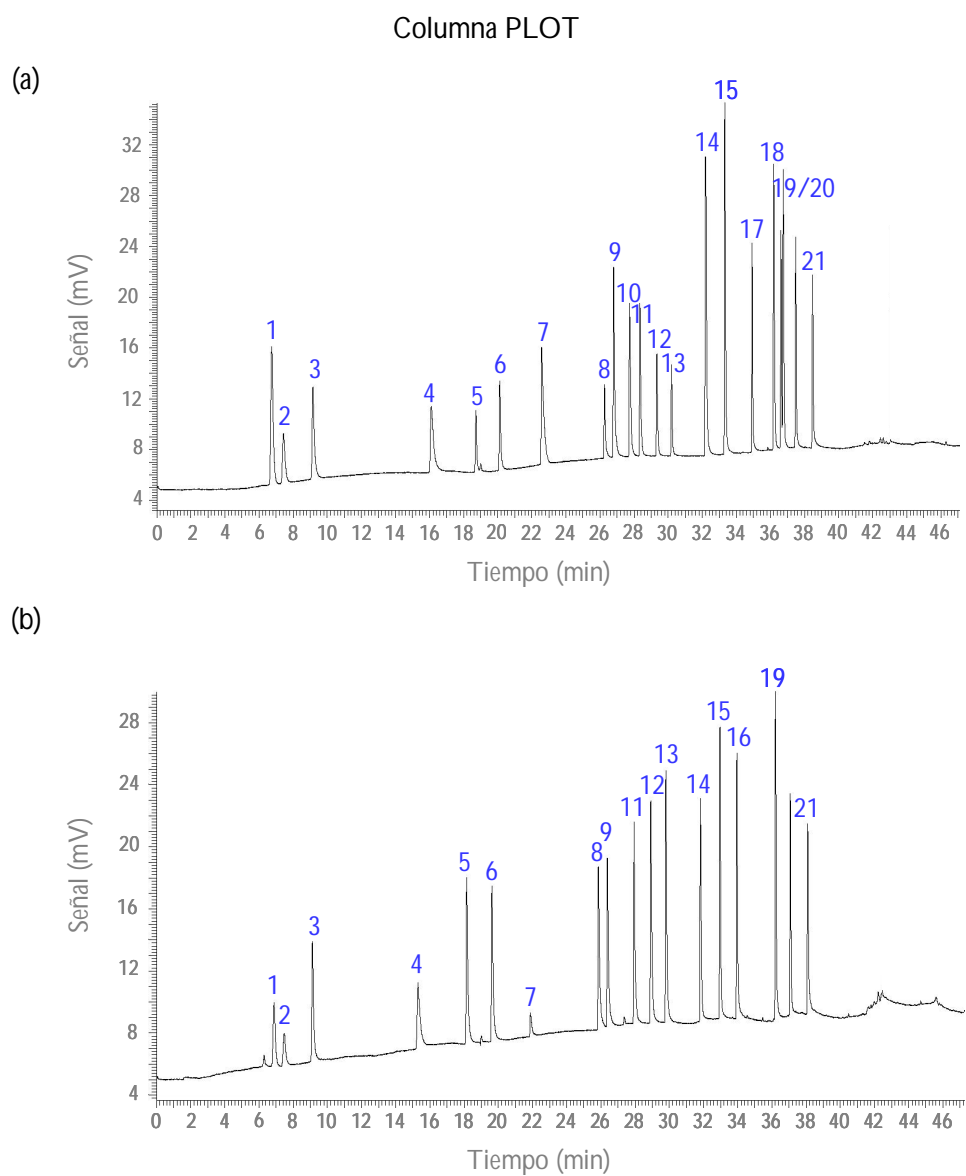


Figura IV.21. Cromatogramas de la columna PLOT correspondientes a (a) patrón 1 y (b) patrón 2

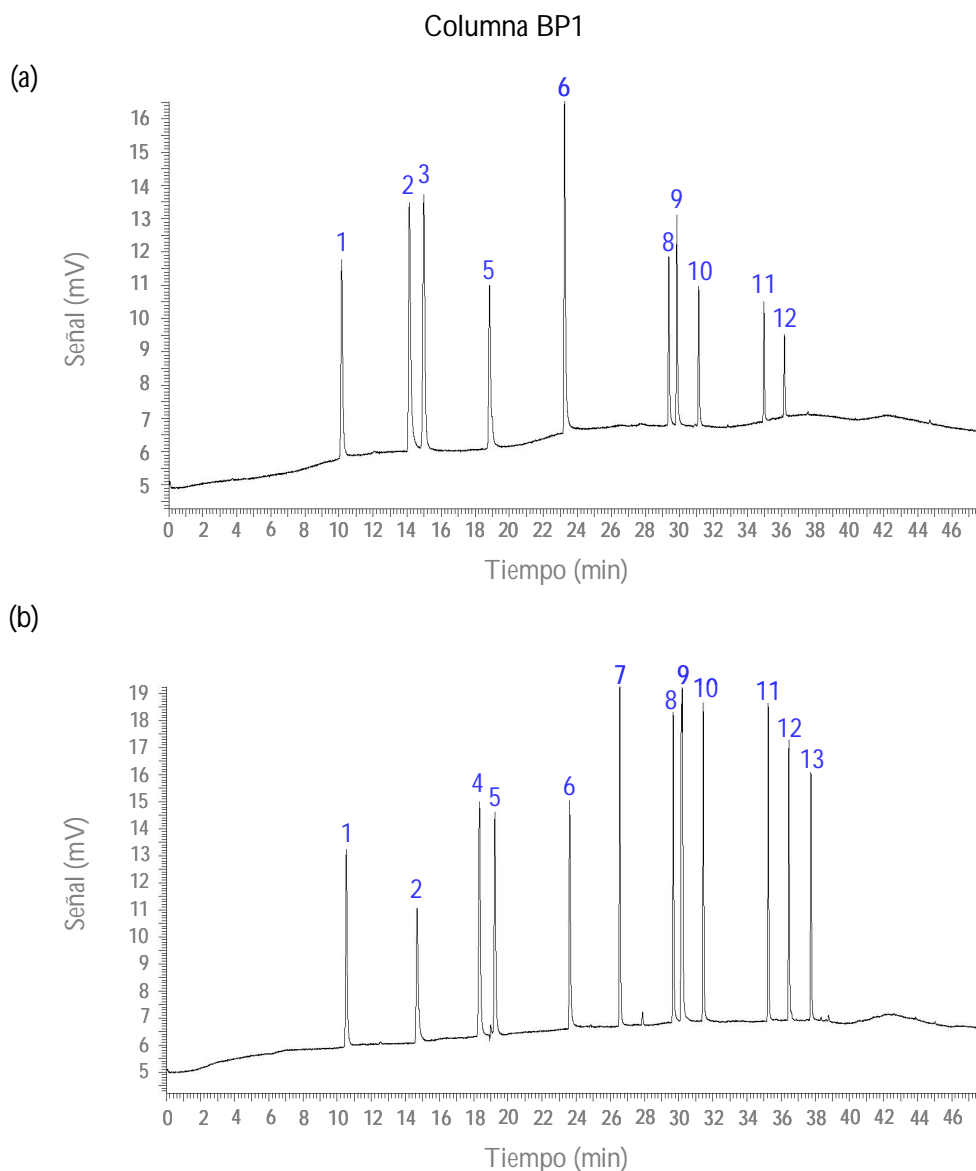


Figura IV.22. Cromatogramas de la columna BP1 correspondientes a (a) patrón 1 y (b) patrón 2

Para la cuantificación de todos los COV se optó por la utilización de un único patrón por cada semana de muestreo por motivos de simplificación de cálculos ya que durante el período de muestreo 2003-2004 el equipo trabajó de forma continuada con secuencias de muestras y de patrones inyectados en las mismas condiciones que las muestras (40 minutos de muestreo).

Para una primera cuantificación, dado que se trata de un sistema automático que muestrea continuamente muestra y patrón sin necesidad de pararlo, se cuantificó frente al patrón inyectado más cercano en el tiempo a las muestras. Además, se ha realizado

un calibrado inyectando distintas concentraciones de patrón que varían en función del tiempo de muestreo, lo que requiere parar de muestrear aire ambiente.

En la tabla IV.8 se muestran las ecuaciones y coeficientes de correlación y determinación de las rectas de calibrado obtenidas para cada uno de los compuestos.

Tabla IV.8. Ecuaciones de las rectas de calibrado de los COV, coeficientes de correlación (r) y determinación (r^2)

Compuesto	Rango de calibración (ppbv)	Ecuación recta	r	r^2
Etano	0-8,65	$y=15167,84x+570,10$	1,000	1,000
Eteno	0-3,4	$y=13635,55x+747,39$	0,999	0,998
Etino	0- 3,6	$y=10368,18x+212,42$	1,000	1,000
Propano	0-3,84	$y= 21524,48x+775,30$	1,000	0,999
Propeno	0-4,34	$y=19950,34x-29,51$	1,000	0,999
Propino	0-2,67	$y=27130,43x+317,84$	1,000	1,000
n-butano	0-2,01	$y= 26421,84x+37,34$	1,000	1,000
i-Butano	0-1,27	$y= 25624,06x+276,21$	1,000	0,999
i-buteno	0-4,27	$y=17918,56x+491,42$	0,999	0,998
1-Buteno	0-4,25	$y=25118,81 x+159,82$	1,000	0,999
t2-Buteno	0-1,44	$y=25935,80x+214,10$	1,000	1,000
c2-Buteno	0-2,85	$y=24731,74x-197,07$	0,999	0,998
1,3-Butadieno	0-5,76	$y=27826,3-719,251$	1,000	1,000
n-Pentano	0-1,18	$y=28143,31x+593,87$	0,998	0,997
i-Pentano	0-1,47	$y=26390,17x+558,64$	0,999	0,998
t2-Penteno	0-4,94	$y=30582,69x-9,18$	1,000	1,000
c2-Penteno	0-2,54	$y=37964,93x+1106,93$	1,000	1,000
Isopreno	0-3,10	$y=23170,12x+322,30$	1,000	1,000
2MPE	0-1,89	$y=35837,89x+868,09$	1,000	0,999
3MPE	0-2,93	$y=39682,86x+1484,90$	0,999	0,999
Ciclohexano	0-5,04	$y=20005,41x+527,33$	0,998	0,997
Hexano	0-3,33	$y=16179,92x-553,08$	0,999	0,998
Benceno	0-5,70	$y=19399,37x-286,01$	1,000	0,999
Heptano	0-2,56	$y=23205,3x+615,91$	1,000	0,999
Tolueno	0-4,40	$y=21439,53x-758,41$	0,999	0,997
Etilbenceno	0-1,80	$y=16715,05x-272,54$	0,999	0,998
m+p-Xilenos	0-2,24	$y=16537,35x+312,62$	1,000	0,999
o-Xileno	0-1,47	$y=15349,57x-307,66$	0,998	0,996
1,3,5-TMB	0-1,13	$y=10965,62x-383,70$	0,998	0,996
1,2,4-TMB	0-1,32	$y=9683,42x-344,39$	0,998	0,997

Para comprobar si ambas formas de cuantificación (único patrón o recta de calibrado) son equiparables se llevó a cabo una comparación de las concentraciones obtenidas por ambos métodos para varias diluciones del patrón.

A excepción del eteno y del etino, las variaciones obtenidas fueron muy pequeñas para todos los compuestos (0-10%) y para los diferentes rangos de concentraciones inyectados (tabla IV.9).

Por lo tanto, y dado que la forma de trabajar es un sistema automático, se optó por la utilización de un patrón mensual para cuantificar todos los compuestos, a excepción del eteno y del etino que se cuantificaron mediante la recta de calibrado.

Además, cuatro de los COV estudiados (1-penteno, 2,2,4-TMP, octano y 1,2,3-TMB) se cuantificaron a partir del factor de respuesta medio de los compuestos presentes en el patrón. El FID presenta una dependencia casi lineal de su respuesta sobre el número de átomos de carbono en la molécula de hidrocarburo, lo que es una gran ventaja ya que permite la medición de casi todos los NMHC con sólo uno o dos componentes de calibración utilizando el factor de respuesta. Los factores de respuesta se obtienen de la relación: $C_i = FR_i * A_i$. El factor de respuesta (FR) de una sustancia (i) es una constante que correlaciona el área (A) con la concentración (C).

Tabla IV.9. Porcentaje de diferencia en la cuantificación de los COV mediante la utilización de dos métodos diferentes: un único patrón y una recta de calibrado

Compuesto	Dilución 5:40		Dilución 15:40		Dilución 30:40		Sin dilución	
	Conc	% dif	Conc	% dif	Conc	% dif	Conc	% dif
Etano	1,08	2%	3,24	0,2%	6,49	-0,4%	8,65	-1%
Eteno	0,565	30%	1,70	21%	3,39	20%	4,52	20%
Etino	1,20	17%	3,60	15%	7,20	15%	9,60	15%
Propano	0,480	7%	1,44	2%	2,88	1%	3,84	1%
Propeno	0,543	-0,4%	1,63	-0,2%	3,26	-0,1%	4,34	-0,1%
Propino	0,334	-1%	1,00	-2%	2,00	-2%	2,67	-2%
n-butano	0,251	2%	0,754	2%	1,51	2%	2,01	2%
i-Butano	0,159	3%	0,476	0%	0,953	-1%	1,27	-2%
i-buteno	0,534	0,4%	1,60	-2%	3,20	-3%	4,27	-3%
1-Buteno	0,531	0,1%	1,59	-1%	3,19	-1%	4,25	-1%
t2-Buteno	0,180	3%	0,540	1%	1,08	0,1%	1,44	-0,1%
c2-Buteno	0,356	-2%	1,07	-1%	2,14	-0,1%	2,85	0,0%
1,3-Butadieno	0,720	-6%	2,16	-4%	4,32	-3%	5,76	-3%
n-Pentano	0,148	9%	0,443	3%	0,885	1%	1,18	0%
i-Pentano	0,184	7%	0,551	2%	1,10	-0,3%	1,47	-1%
t2-Penteno	0,618	-1%	1,85	-1%	3,71	-1%	4,94	-1%
c2-Penteno	0,318	7%	0,953	2%	1,91	0,5%	2,54	0,02%
Isopreno	0,388	2%	1,16	-0,5%	2,33	-1%	3,10	-1%
2MPE	0,236	7%	0,709	1%	1,42	-0,2%	1,89	-1%
3MPE	0,366	6%	1,10	-0,2%	2,20	-1%	2,93	-2%
Ciclohexano	0,630	-0,4%	1,89	-3%	3,78	-3%	5,04	-4%
Hexano	0,416	-8%	1,25	-1%	2,50	1%	3,33	1%
Benceno	0,713	-5%	2,14	-4%	4,28	-3%	5,70	-3%
Heptano	0,320	-1%	0,960	-5%	1,92	-6%	2,56	-6%
Tolueno	0,550	-7%	1,65	-4%	3,30	-3%	4,40	-2%
Etilbenceno	0,225	-8%	0,675	-4%	1,35	-2%	1,80	-2%
m+p-Xilenos	0,280	4%	0,840	0,1%	1,68	-1%	2,24	-2%
o-Xileno	0,184	-8%	0,551	-2%	1,10	0%	1,47	1%
1,3,5-TMB	0,141	-10%	0,424	-4%	0,848	-1%	1,13	0%
1,2,4-TMB	0,165	-10%	0,495	-6%	0,990	-5%	1,32	-4%

IV.5.2.2 LÍMITES DE DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN

El límite de detección (LD) es la concentración de analito que proporciona una señal significativamente diferente de la señal del blanco o señal de fondo. A efectos prácticos el LD se define como la concentración de analito cuya señal (Y) es igual a la señal del blanco más tres veces la desviación estándar del blanco (S_B) (Miller y Miller, 2002):

$$Y - Y_B = 3 S_B$$

El límite de cuantificación (LC) se define como la concentración más baja de analito que permite obtener medidas cuantitativas precisas y se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación (Miller y Miller, 2002):

$$Y - Y_B = 10 S_B$$

Para calcular la señal del blanco y su desviación estándar asociada se integra el ruido de 5 blancos al tiempo de retención de cada uno de los compuestos. Los blancos se realizan llevando a cabo el mismo procedimiento que para una muestra pero sin tomar muestra, es decir, se desorbe la trampa y se inyecta su contenido a las columnas cromatográficas.

En la tabla IV.10 se muestran los límites de detección y cuantificación de todos los COV estudiados.

Tabla IV.10. Límites de detección (LD) y cuantificación (LC) en ppbv

Compuesto	LD	LC	Compuesto	LD	LC
Etano	0,009	0,023	c2-Penteno	0,006	0,016
Eteno	0,010	0,022	2MPE	0,007	0,019
Propano	0,006	0,014	3MPE	0,007	0,020
Propeno	0,012	0,030	Isopreno	0,008	0,021
i-Butano	0,007	0,018	Hexano	0,009	0,024
n-Butano	0,010	0,025	Benceno	0,011	0,028
Etino	0,038	0,091	Ciclohexano	0,013	0,031
t2-Buteno	0,007	0,018	2,2,4-TMP	0,012	0,031
1-Buteno	0,013	0,037	Heptano	0,010	0,025
i-Buteno	0,017	0,047	Tolueno	0,007	0,017
c2-Buteno	0,011	0,028	Octano	0,011	0,028
i-Pentano	0,006	0,014	Etilbenceno	0,011	0,027
n-Pentano	0,009	0,024	m+p-Xilenos	0,009	0,023
1,3-Butadieno	0,009	0,023	o-Xileno	0,012	0,029
t2-Penteno	0,009	0,022	1,3,5-TMB	0,012	0,030
1-Penteno	0,008	0,021	1,2,4-TMB	0,012	0,034
Propino	0,009	0,023	1,2,3-TMB	0,024	0,068

IV.5.2.3 ESTUDIO DE LA EXACTITUD

Para calcular la exactitud de un método se debe disponer de un valor de referencia. Las posibles muestras de referencia son materiales de referencia, muestras provenientes de ensayos interlaboratorio, muestras adicionadas, muestras analizadas por otros laboratorios/métodos o patrones.

La exactitud del método se evaluó por dos procedimientos: mediante la inyección de un patrón gaseoso con mezcla de benceno, tolueno y xilenos de concentraciones conocidas y por la comparación con otro método de medida (analizador automático de benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos).

VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEDIANTE LA INYECCIÓN DE UN PATRÓN GASEOSO

Para llevar a cabo el cálculo de la exactitud se han inyectado 10 alícuotas de un patrón gaseoso con valores certificados de benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno y o-xileno en nitrógeno (Carbueros Metálicos, Barcelona, España) (tabla IV.11).

Tabla IV.11. Concentraciones, incertidumbres e intervalos de concentraciones (ppbv) del patrón gaseoso de BTX

Compuesto	Valor certificado	Incertidumbre (I)	Intervalo de concentración
Benceno	9,4	1,9	7,5-11,3
Tolueno	10,3	2,1	8,2-12,4
m-Xileno	8,9	1,8	7,1-10,7
p-Xileno	8,9	1,8	7,1-10,7
o-Xileno	9,9	2,0	7,9-11,9

La exactitud se ha calculado como:

$$\text{Exactitud} = \mu - \bar{x},$$

donde μ es el valor verdadero y \bar{x} es la media de las medidas realizadas.

Los valores de la concentración media (\bar{x}) de cada compuesto, tras la inyección de 10 muestras, entran dentro del intervalo de confianza del patrón utilizado y la exactitud del método fue satisfactoria (tabla IV.12).

Tabla IV.12. Exactitud de la inyección de 10 muestras de patrón gaseoso de 10 ppbv de BTX

Compuesto	\bar{x}	%CV (n=10)	$\mu - \bar{x}$	CV (%)	Falta de exactitud (%)
Benceno	10,2	1	0,79	1	8
Tolueno	10,6	1	0,26	1	3
m+p-Xilenos	16,5	1	1,27	1	7
o-Xileno	8,6	1	1,26	1	13

VALIDACIÓN DEL MÉTODO MEDIANTE LA COMPARACIÓN DE LAS MEDIDAS CON UN ANALIZADOR DE BTEX PORTÁTIL

Para llevar a cabo este estudio se han realizado medidas en paralelo, durante aproximadamente una semana y media (270 horas), con el equipo de precursores de ozono y un analizador de BTEX (GC-PID). Dicho analizador es idéntico al descrito en el apartado IV.2 con la diferencia de que la columna utilizada para la comparación era de 30 m.

Durante el estudio, las dos tomas de muestra estaban colocadas entre sí a unos 5 m de distancia aproximadamente, y el tiempo de toma de muestra fue el mismo para los dos equipos.

Tanto los perfiles como los niveles de concentración horaria obtenidos con los dos sistemas de medida operando simultáneamente son bastante similares para todos los compuestos, a excepción del benceno, cuyo perfil es similar pero presenta grandes diferencias en los niveles de concentración más elevados. En la figura IV.23 se muestra la evolución horaria obtenida para el tolueno por ambos métodos.

Ambas técnicas se correlacionan muy bien para tolueno ($r^2=0,92$), un poco menos para el etilbenceno, los m+p-xilenos y el o-xileno ($r^2=0,81$; 0,77 y 0,79, respectivamente) y con un peor coeficiente de correlación para el benceno ($r^2=0,52$) debido a la mala resolución de la columna cromatográfica del CG-PID para este compuesto. Otro de los motivos de no obtener mejores coeficientes de correlación puede ser debido a que las concentraciones comparadas son muy bajas, a unos niveles en los que el CG-PID es menos preciso (Durana *et al.*, 2002) (más del 90% de los datos fueron inferiores a 0,5 ppbv para benceno, etilbenceno y xilenos, y el 83% para tolueno).

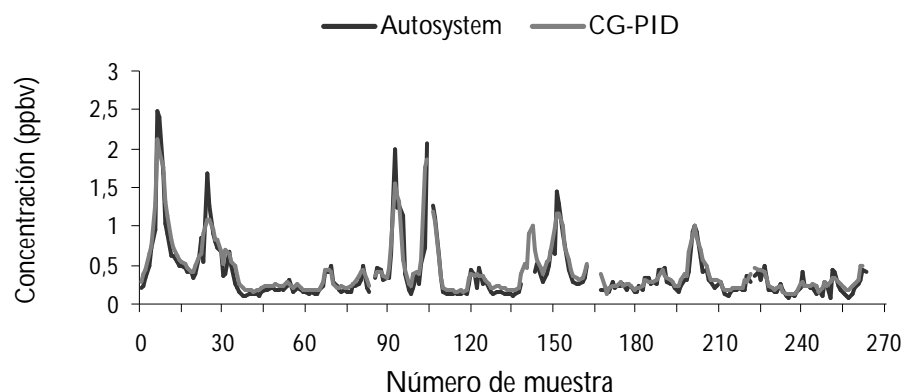


Figura IV.23. Concentraciones horarias para el tolueno con el CG-FID y el CG portátil-PID

IV.5.2.4 ESTUDIO DE LA PRECISIÓN

La precisión es la dispersión del conjunto de valores obtenidos de mediciones repetidas de una magnitud. Cuanto menor es la dispersión mayor la precisión. En el estudio de la precisión se estima la repetibilidad mediante parámetros estadísticos como la desviación estándar y el coeficiente de variación de las mediciones.

Para estudiar la repetibilidad se construyen cartas de control, en las que se representan las áreas de los compuestos a lo largo de un mes de muestreo, para las distintas inyecciones del patrón gaseoso. Se calcula el promedio y la desviación estándar (SD, *Standard Deviation*) para el conjunto de inyecciones mensual y se representan en el gráfico los valores de las inyecciones, la media y los límites de control entre los que deberían estar las inyecciones ($\pm 2SD$ y $\pm 3SD$). Estos límites surgen de la hipótesis de que la distribución de las observaciones es normal, en la que el intervalo de 2SD alrededor de la media corresponde a una probabilidad de 0,955 y el intervalo de 3SD corresponde a la probabilidad de 0,997 (figura IV.24).

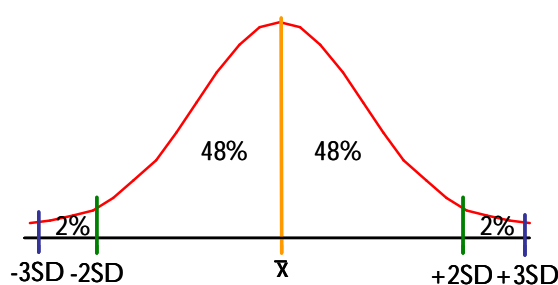


Figura IV.24. Representación de una distribución normal

A modo de ejemplo se presentan dos cartas de control (figura IV.25), para dos compuestos separados en cada una de las columnas y la tabla creada (tabla IV.13)

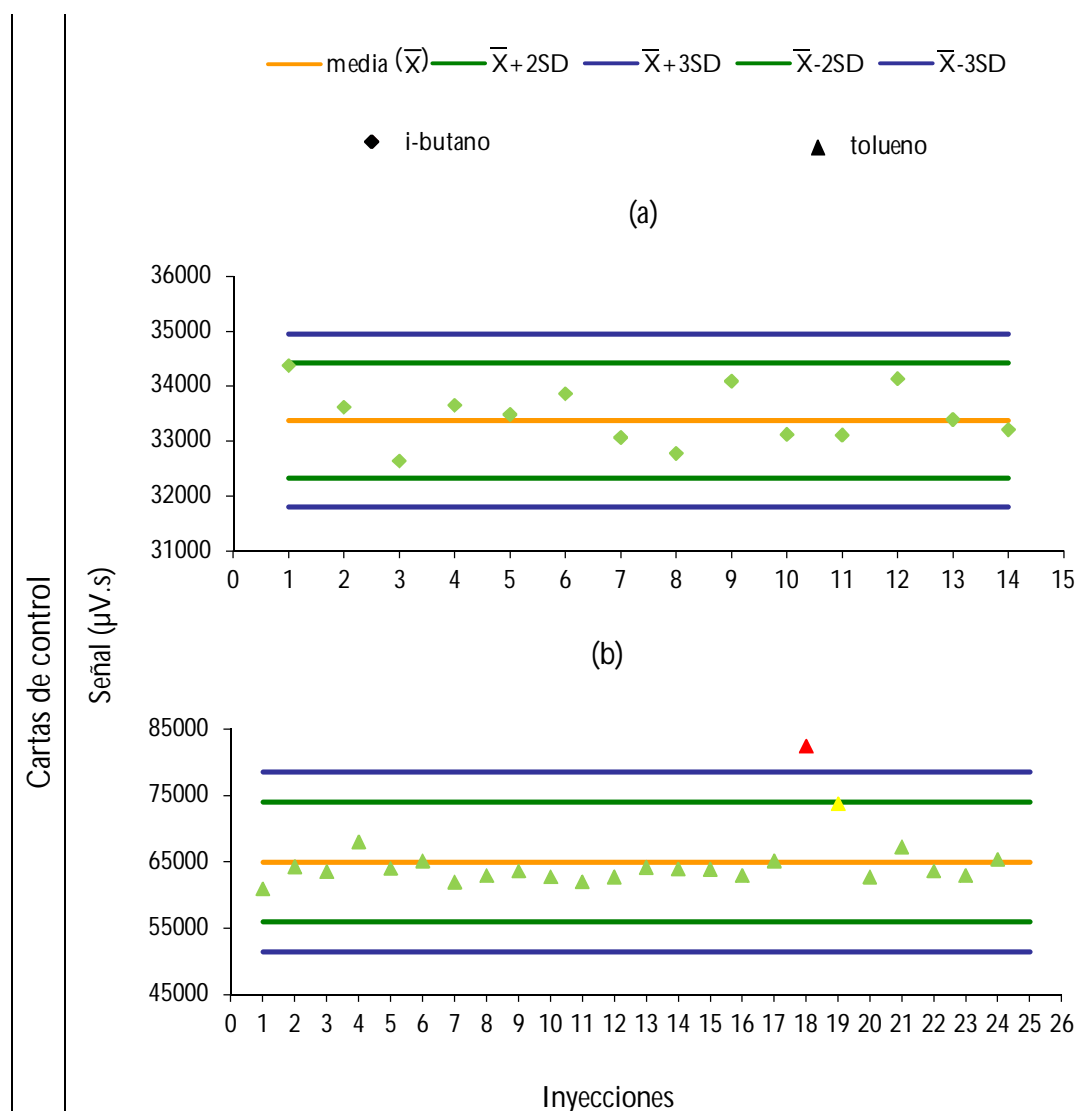
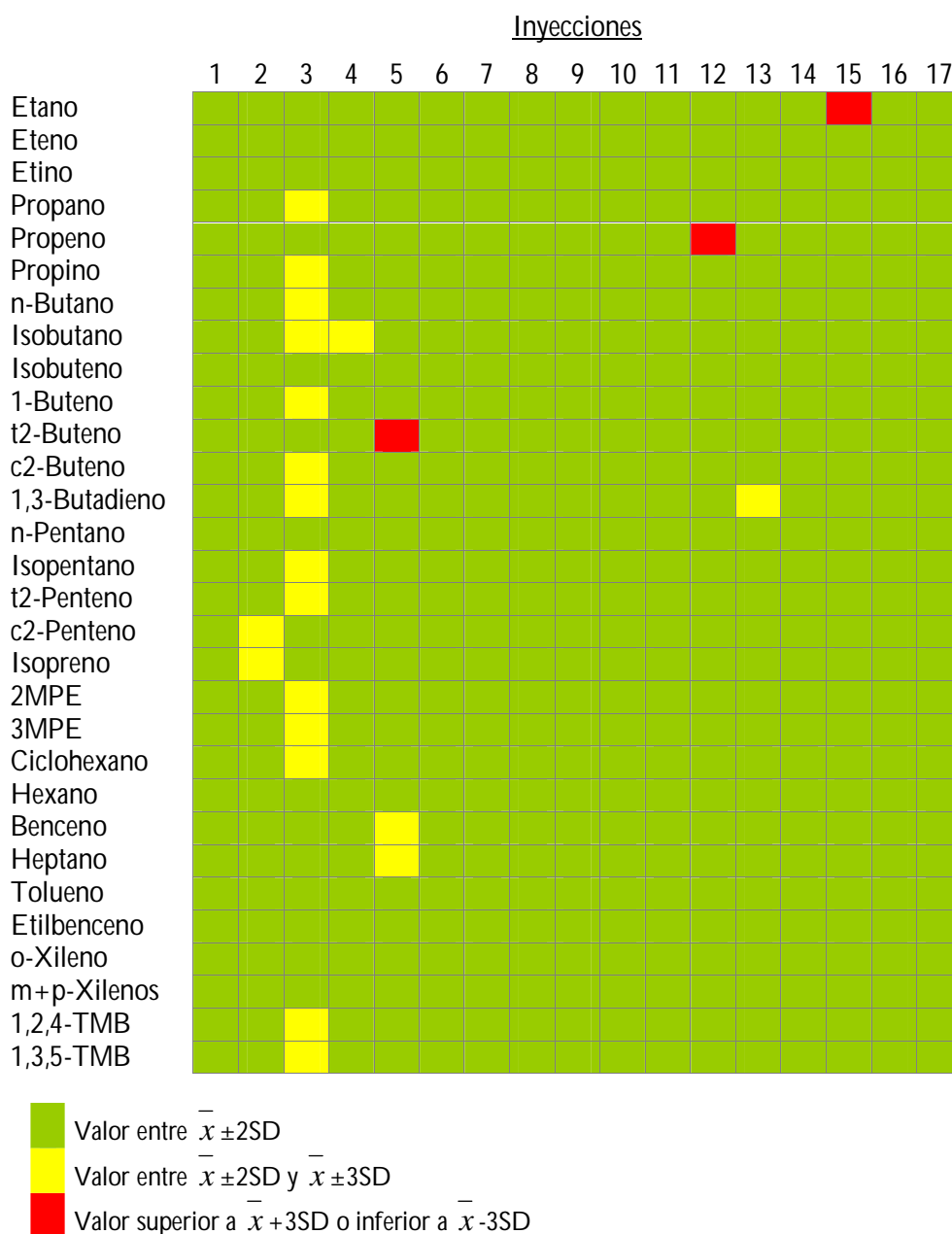


Figura IV.25. Cartas de control de febrero (i-butano) (a) y diciembre (tolueno) (b) de 2008

A partir de estas cartas de control se construyen tablas mensuales en las que se puede observar de forma fácil y rápida si hubo algún problema durante la inyección de algún patrón en los dos canales simultáneamente o si algún analito se vio afectado por algo particular en alguna de las inyecciones a través de códigos de colores. A modo de ejemplo se representó la tabla del mes de de julio de 2008 (tabla IV.13).

Tabla IV.13. Representación multicomponente de las cartas de control durante julio de 2008



La precisión (dispersión de resultados en torno al valor medio) de la medida instrumental se calculó a partir del coeficiente de variación (%) entre las diferentes inyecciones de gas patrón mensuales. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios para todos los compuestos estudiados, con coeficientes de variación entre 1 y 14% según el compuesto y/o según el mes de cálculo, con un promedio del 5%.

IV.5.2.5 CÁLCULO DE INCERTIDUMBRES

La incertidumbre de los resultados obtenidos se puede estimar por la identificación de todas las fuentes de incertidumbre de los términos de la expresión utilizada para calcular la concentración de los COV. Debido a la existencia de numerosas contribuciones a la incertidumbre y a que el cálculo resultaría muy complejo y tedioso, existe otro método más sencillo para la estimación de la incertidumbre a través de los datos experimentales de su validación o control de calidad. Todas las fuentes de incertidumbre que se puedan identificar pueden agruparse en dos componentes: error sistemático (exactitud) y error aleatorio (precisión).

Exactitud: engloba todos los errores sistemáticos del método.

$$\text{Exactitud} = \mu - \bar{x}$$

donde μ es el valor verdadero y \bar{x} es la media de las medidas realizadas.

Precisión: engloba todos los errores aleatorios del método y se calcula como la desviación típica de una serie de medidas.

$$S_{\text{PRECISIÓN}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Adicionalmente, hay que considerar la incertidumbre del material de referencia certificado (MRC) con el que se ha determinado la exactitud.

$I_{\text{MRC}} = 2s$, siendo s la desviación estándar

La fórmula de la incertidumbre queda:

$$U = k \sqrt{\left(\frac{I_{\text{MRC}}}{k}\right)^2 + \left(\frac{\mu - \bar{x}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{S_{\text{PRECISIÓN}}}{\sqrt{N}}\right)^2}$$

Para el cálculo de la incertidumbre de las medidas instrumentales de COV se ha utilizado un patrón gaseoso de BTX en nitrógeno con las siguientes concentraciones: $9,4 \pm 1,9$ ppbv de benceno, $10,3 \pm 2,1$ ppbv de tolueno, $8,9 \pm 1,8$ ppbv de m-xileno y p-xileno y $9,9 \pm 2,2$ ppbv de o-xileno.

Para el estudio de la precisión y de la exactitud se han realizado 10 medidas del patrón gaseoso y los resultados obtenidos son los siguientes:

La precisión, tanto en valor absoluto (S) como en valor relativo (%CV o %RSD) se muestra en la tabla IV.14.

Tabla IV.14. Precisión de la inyección de 10 réplicas de patrón gaseoso de BTX

Compuesto	S	%CV
Benceno	0,14	1
Tolueno	0,12	1
m+p-Xilenos	0,15	1
o-Xileno	0,11	1

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que el método es muy preciso (coeficientes de variación del 1%). Además, dicha reproducibilidad es muy aceptable si se tiene en cuenta que el %RSD esperado para una concentración de 10 ppbv de analito, según el método de Horwitz es del 32%. Horwitz dedujo un modelo de precisión que relaciona el coeficiente de variación con la concentración media de analito, a partir de una cantidad muy grande de ensayos interlaboratorios:

$\%CV = 2^{\left(1 - \frac{1}{2} \log C\right)}$, siendo C la concentración en tanto por uno (gramos de analito/gramos de muestra).

La falta de exactitud del método, calculada a partir de la inyección de 10 muestras de patrón gaseoso de BTX fue del 3 al 13% como ya se mostró en la tabla IV.12.

A partir de los cálculos de exactitud y precisión, y teniendo en cuenta la incertidumbre asociada a la concentración de cada compuesto en la mezcla gaseosa, se determina que la incertidumbre asociada a la medida de benceno, tolueno y xilenos es la que se presenta en la tabla IV.15.

Tabla IV.15. Incertidumbre asociada a la concentración de BTX

Compuesto	Concentración (ppbv)	U (95%)	% U
Benceno	9,4	2,1	22
Tolueno	10,3	2,1	20
m+p-Xilenos	18,8	3,8	21
o-Xileno	9,9	2,6	26

En la figura IV.26 se muestra como contribuye cada uno de los componentes de incertidumbre a la incertidumbre total. Se observa que la incertidumbre asociada a la concentración de patrón gaseoso (uMRC) es la que tiene mayor contribución a la incertidumbre final del resultado.

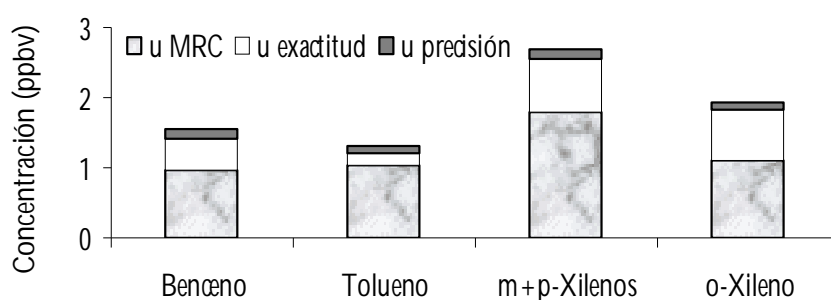


Figura IV.26. Contribución de los componentes de la incertidumbre a la incertidumbre total. Todos los términos de incertidumbre están expresados como incertidumbre estándar (u)

IV.6 CONCLUSIONES

En este capítulo se describieron los equipos utilizados para el análisis continuo y sistemático de contaminantes gaseosos, partículas y variables meteorológicas, así como las diferentes herramientas utilizadas para el estudio de los niveles de concentración de los estos contaminantes presentes en el aire.

El muestreo continuo de tantos parámetros nos lleva a la obtención de numerosos datos a tratar que hay que validar correctamente, lo implica que se haga necesario llevar a cabo un plan de aseguramiento y control de calidad. Este plan se hace a través de protocolos y/o actividades de diferente periodicidad que implican comprobaciones, calibraciones, intercomparaciones, estudio de parámetros de validación, etc.

Las incertidumbres expandidas de medida de los diferentes analizadores de gases disminuyen a medida que crece el resultado de la medida y están entre el 7 y el 45%, a excepción del analizador de ozono que se mantiene constante para cualquier medida (13%).

Para el monitor de partículas se ha demostrado la equivalencia con el método gravimétrico obteniéndose factores desde 0,99 a 2,18.

En cuanto al sistema cromatográfico para medida de COV se ha validado el método mediante la inyección de un patrón de concentración conocida, cuyos valores de concentración entraron dentro del intervalo de confianza de dicho patrón y cuya falta de exactitud estuvo entre el 3 y el 13% y mediante la comparación con otro sistema de medida para los que se han obtenido coeficientes de correlación entre 0,52 y 0,92 para los diferentes compuestos estudiados.

La precisión del sistema cromatográfico también ha sido satisfactoria, con coeficientes de variación entre 1 y 14%.

IV.7 BIBLIOGRAFÍA

- AEMET. Agencia Estatal de Meteorología. Atlas climático Ibérico. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2011.
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE 77212:1993. Calidad del aire. Determinación de la concentración másica de los óxidos de nitrógeno. Método de quimioluminiscencia.
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE-EN 12341:1999. Calidad del aire. Determinación de la fracción PM₁₀ de la materia particulada en suspensión. Método de referencia y procedimiento de ensayo de campo para demostrar la equivalencia de los métodos de medida al de referencia.
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE 77221:2000. Calidad del aire. Determinación de ozono en aire ambiente. Método por fotometría ultravioleta.
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE 77252:2003. Aire ambiente. Determinación de monóxido de carbono. Método de espectrometría infrarroja no dispersiva.
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE-ISO 10498:2004. Aire ambiente-Determinación del dióxido de azufre-Método de fluorescencia ultravioleta.
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. UNE-EN 11222:2005. Calidad del aire. Determinación de la incertidumbre de la media temporal de las medidas de calidad del aire.
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE-EN 14625:2005. Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración del ozono por fotometría ultravioleta.

- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE-EN 14211:2006. Calidad del aire ambiente-Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por quimioluminiscencia
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE-EN 14212:2006. Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de azufre por fluorescencia ultravioleta.
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE-EN 14626:2006. Calidad del aire ambiente. Método normalizado de medida de la concentración de monóxido de carbono por espectrometría infrarroja no dispersiva
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE-EN 14662-3:2006. Calidad del aire ambiente. Método de medida de las concentraciones de benceno. Parte 3: Muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases in situ.
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE-EN 14907:2006. Calidad del aire ambiente. Método gravimétrico de medida para la determinación de la fracción másica PM 2,5 de la materia particulada en suspensión.
- AENOR. Asociación Española de Normalización y Certificación. Norma UNE-EN ISO 20988:2007. Calidad del aire. Directrices para la estimación de la incertidumbre de medida.
- Andrade J., Ares J., García R., Presa J., Rodríguez S., Piñeiro-Iglesias M., López-Mahía P., Muniategui S. and Prada D. Development of a web-based support system for both homogeneous and heterogeneous air quality control networks: process and product. *Environmental Monitoring and Assessment*, 133 (2006) 139-148.
- Directiva 1996/61/CE del Consejo de 24 de septiembre, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L257, 26-40.
- Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de febrero de 2002 relativa al ozono en el aire ambiente. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* L67/14 de 9 de marzo de 2003,
- Directiva 2008/50/CE de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia para Europa. *Diario Oficial de la Unión Europea*, L152/1 de 11 de junio del 2008.
- Draxler R.R. and Rolph G.D.. Hysplit (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*). Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD (2003).
- Durana Nieves, Navazo Marino, Alonso Lucio, García José A., Ilardia Juan L. Online hourly determination of 62 VOCs in ambient air: system evaluation and comparison with another two analytical techniques. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52 (2002) 1176-1185.
- Grupo de trabajo de la Comisión Europea sobre material particulado. Guía para los Estados Miembros sobre medidas de PM₁₀ e intercomparación con el método de referencia (2001) <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/finalwgreportes.pdf> (última consulta realizada en octubre del 2011).
- INE. Instituto Nacional de Estadística. <http://www.ine.es> (última consulta realizada en enero del 2011).
- Ley 16/2002 de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. *Boletín Oficial del Estado*, 157, 23910-23927.

- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. Boletín Oficial del Estado, 275, 46962-46987.
- Martínez Cortizas Antonio, Castillo Rodríguez Francisco, Pérez Alberti Augusto, Varcárcel Díaz Marcos and Blanco Chao Ramón. Atlas Climático de Galicia. Xunta de Galicia. (1999).
- Miller James N. and Miller Jane C.. Estadística y quimiometría para química analítica, ed. M. Pearson Education S.A., España, 2002.
- Naranjo Lino and Pérez-Muñuzuri Vicente. A variabilidade natural do clima en Galicia. Consellería de Medio Ambiente (2006).
- Nickovic S., Papadopoulos A., Kakaliagou O. and Kallos G. Model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. Journal of Geophysical Research, 106 (2001) 18113-18129.
- PRTR-España. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. <http://www.prtr-es.es> (última consulta realizada el 8 de diciembre del 2010).
- Real Decreto 508/2007, de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas. Boletín Oficial del Estado, 93, 17686-17703.
- Xunta de Galicia. Calidade do aire en Galicia. Informe Calidade do Aire 2009. <http://aire.medioambiente.xunta.es> (última consulta realizada el 11 de marzo del 2011).

CAPÍTULO V. DESCRIPTIVA GENERAL DE LA ZONA

Se realiza una caracterización meteorológica de la zona de estudio y se evalúa la calidad del aire en base a los niveles de gases y partículas.

ÍNDICE

V.1 PERÍODO DE MUESTREO	143
V.2 CARACTERIZACIÓN METEOROLÓGICA	147
V.2.1 PARÁMETROS METEOROLÓGICOS.....	147
V.2.2 BRISAS.....	156
V.3 GASES Y PARTÍCULAS.....	157
V.3.1 NIVELES Y EVOLUCIONES	157
V.3.2 FUENTES	183
V.3.3 CUMPLIMIENTO DE LA LEGISLACIÓN.....	188
V.4 CONCLUSIONES	194
V.5 BIBLIOGRAFÍA	195

V.1 PERÍODO DE MUESTREO

Para la realización de este estudio se han tenido en cuenta contaminantes gaseosos (NO_x , SO_2 , CO , O_3), partículas y variables meteorológicas, medidos en la estación de inmisión del IUMA de forma continua durante todos los días de tres años diferentes (2003, 2004 y 2008), con una resolución quinceminutal de datos. El muestreo de éstos solamente fue interrumpido por causas como cortes eléctricos o averías en los equipos y/o sondas (tabla V.1).

Para los COV se han elegido las muestras correspondientes al muestreo horario de una semana de cada mes o días alternos que supusieran los siete días distintos de la semana, durante los mismos años (tabla V.1). Se han estudiado los datos correspondientes a 26 semanas de muestreo, que suman un total de 3.823 muestras, distribuidas en: 32% de muestras en el año 2003, un poco menos en el año 2004 (30%) y un 38% del total en el 2008.

Los datos de gases, partículas y variables meteorológicas fueron reducidos a medias en dos intervalos de tiempo: horarias y 45-minutales. En el primer caso se han calculado las medias horarias durante todos los días de los diferentes años para hacer un estudio preliminar de la zona y en el segundo caso se calcularon medias durante 45 minutos, única y exclusivamente durante el período temporal que coincide con el muestreo simultáneo de COV, cuya resolución es de 40 minutos, para una interpretación conjunta de todos ellos.

Tabla V.1. Calendario de muestreo

2003	Enero							Febrero							Marzo						
	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
			1	2	3	4	5						1	2						1	2
	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	3	4	5	6	7	8	9
	13	14	15	16	17	18	19	10	11	12	13	14	15	16	10	11	12	13	14	15	16
	20	21	22	23	24	25	26	17	18	19	20	21	22	23	17	18	19	20	21	22	23
	27	28	29	30	31			24	25	26	27	28			24	25	26	27	28	29	30
															31						
	Abril							Mayo							Junio						
	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
		1	2	3	4	5	6				1	2	3	4							1
	7	8	9	10	11	12	13	5	6	7	8	9	10	11	2	3	4	5	6	7	8
	14	15	16	17	18	19	20	12	13	14	15	16	17	18	9	10	11	12	13	14	15
	21	22	23	24	25	26	27	19	20	21	22	23	24	25	16	17	18	19	20	21	22
	28	29	30					26	27	28	29	30	31		23	24	25	26	27	28	29
															30						
	Julio							Agosto							Septiembre						
	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
		1	2	3	4	5	6					1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6	7	8	9	10	8	9	10	11	12	13	14
	14	15	16	17	18	19	20	11	12	13	14	15	16	17	15	16	17	18	19	20	21
	21	22	23	24	25	26	27	18	19	20	21	22	23	24	22	23	24	25	26	27	28
	28	29	30	31				25	26	27	28	29	30	31	29	30					
	Octubre							Noviembre							Diciembre						
	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
			1	2	3	4	5						1	2	1	2	3	4	5	6	7
	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	8	9	10	11	12	13	14
	13	14	15	16	17	18	19	10	11	12	13	14	15	16	15	16	17	18	19	20	21
	20	21	22	23	24	25	26	17	18	19	20	21	22	23	22	23	24	25	26	27	28
	27	28	29	30	31			24	25	26	27	28	29	30	29	30	31				

Muestreo de gases, partículas y variables meteorológicas

Muestreo de gases, partículas, variables meteorológicas y COV

Tabla V.1. Calendario de muestreo (continuación)

2004	Enero							Febrero							Marzo						
	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>
				1	2	3	4							1	1	2	3	4	5	6	7
	5	6	7	8	9	10	11	2	3	4	5	6	7	8	8	9	10	11	12	13	14
	12	13	14	15	16	17	18	9	10	11	12	13	14	15	15	16	17	18	19	20	21
	19	20	21	22	23	24	25	16	17	18	19	20	21	22	22	23	24	25	26	27	28
	26	27	28	29	30	31		23	24	25	26	27	28	29	29	30	31				
	Abril							Mayo							Junio						
	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>
				1	2	3	4						1	2		1	2	3	4	5	6
	5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	7	8	9	10	11	12	13
	12	13	14	15	16	17	18	10	11	12	13	14	15	16	14	15	16	17	18	19	20
	19	20	21	22	23	24	25	17	18	19	20	21	22	23	21	22	23	24	25	26	27
	26	27	28	29	30			24	25	26	27	28	29	30	28	29	30				
								31													
	Julio							Agosto							Septiembre						
	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>
				1	2	3	4							1		1	2	3	4	5	
	5	6	7	8	9	10	11	2	3	4	5	6	7	8	6	7	8	9	10	11	12
	12	13	14	15	16	17	18	9	10	11	12	13	14	15	13	14	15	16	17	18	19
	19	20	21	22	23	24	25	16	17	18	19	20	21	22	20	21	22	23	24	25	26
	26	27	28	29	30	31		23	24	25	26	27	28	29	27	28	29	30			
								30	31												
	Octubre							Noviembre							Diciembre						
	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>M</i>	<i>J</i>	<i>V</i>	<i>S</i>	<i>D</i>
					1	2	3	1	2	3	4	5	6	7		1	2	3	4	5	
	4	5	6	7	8	9	10	8	9	10	11	12	13	14	6	7	8	9	10	11	12
	11	12	13	14	15	16	17	15	16	17	18	19	20	21	13	14	15	16	17	18	19
	18	19	20	21	22	23	24	22	23	24	25	26	27	28	20	21	22	23	24	25	26
	25	26	27	28	29	30	31	29	30						27	28	29	30	31		

Muestreo de gases, partículas y variables meteorológicas

Muestreo de gases, partículas, variables meteorológicas y COV

Tabla V.1. Calendario de muestreo (continuación)

2008	Enero							Febrero							Marzo						
	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
		1	2	3	4	5	6					1	2	3						1	2
	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6	7	8	9	10	3	4	5	6	7	8	9
	14	15	16	17	18	19	20	11	12	13	14	15	16	17	10	11	12	13	14	15	16
	21	22	23	24	25	26	27	18	19	20	21	22	23	24	17	18	19	20	21	22	23
	28	29	30	31				25	26	27	28	29			24	25	26	27	28	29	30
															31						
	Abril							Mayo							Junio						
	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
		1	2	3	4	5	6				1	2	3	4							1
	7	8	9	10	11	12	13	5	6	7	8	9	10	11	2	3	4	5	6	7	8
	14	15	16	17	18	19	20	12	13	14	15	16	17	18	9	10	11	12	13	14	15
	21	22	23	24	25	26	27	19	20	21	22	23	24	25	16	17	18	19	20	21	22
	28	29	30					26	27	28	29	30	31		23	24	25	26	27	28	29
															30						
	Julio							Agosto							Septiembre						
	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
		1	2	3	4	5	6					1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6	7	8	9	10	8	9	10	11	12	13	14
	14	15	16	17	18	19	20	11	12	13	14	15	16	17	15	16	17	18	19	20	21
	21	22	23	24	25	26	27	18	19	20	21	22	23	24	22	23	24	25	26	27	28
	28	29	30	31				25	26	27	28	29	30	31	29	30					
	Octubre							Noviembre							Diciembre						
	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
			1	2	3	4	5						1	2	1	2	3	4	5	6	7
	6	7	8	9	10	11	12	3	4	5	6	7	8	9	8	9	10	11	12	13	14
	13	14	15	16	17	18	19	10	11	12	13	14	15	16	15	16	17	18	19	20	21
	20	21	22	23	24	25	26	17	18	19	20	21	22	23	22	23	24	25	26	27	28
	27	28	29	30	31			24	25	26	27	28	29	30	29	30	31				

Muestreo de gases, partículas y variables meteorológicas

Muestreo de gases, partículas, variables meteorológicas y COV

V.2 CARACTERIZACIÓN METEOROLÓGICA

Cuando se pretende llevar a cabo un estudio sobre contaminación atmosférica resulta difícil no hacer referencia a las variables meteorológicas que afectan a la zona de muestreo, ya que los fenómenos meteorológicos pueden jugar un papel importante en la evolución de los contaminantes en la atmósfera. La temperatura tiene influencia sobre la cinética de reacción y determina la altura de la capa de mezcla (Teixeira *et al.*, 2009); además, favorece los procesos de contaminación por evaporación de contaminantes volátiles. La radiación solar es la fuente de energía que permite la formación de contaminantes secundarios como el ozono mediante las reacciones fotoquímicas. La precipitación puede tener un efecto beneficioso porque lava la atmósfera de contaminantes (Sun *et al.*, 2010) y el viento juega un papel importante en su transporte y dispersión.

Los parámetros meteorológicos que se van a estudiar a continuación son la temperatura, la humedad relativa, la radiación solar, la presión, la precipitación y la dirección y velocidad del viento.

Además, debido a la cercanía del punto de muestreo a la costa, aparece un fenómeno meteorológico de significativa relevancia dado el grado de regularidad y ocurrencia con el que opera (Azorín, 2004), la brisa marina, a la que se dedicará un apartado dentro de la caracterización meteorológica

V.2.1 PARÁMETROS METEOROLÓGICOS

TEMPERATURA, HUMEDAD RELATIVA, RADIACIÓN SOLAR, PRESIÓN Y PRECIPITACIÓN

El análisis de estas variables en el punto de muestreo se hace en base a los cálculos de medias mensuales y anuales de la temperatura, la humedad relativa, la radiación solar y la presión y de la precipitación total mensual y anual.

Los promedios anuales de temperatura y humedad relativa y la precipitación total acumulada en el punto de muestreo se comparan con los obtenidos en dos de las estaciones meteorológicas más cercanas al punto de muestreo (CIS-Ferrol y Mabegondo), durante los tres años de muestreo, y una más cercana (A Coruña-Dique) durante el año 2008, debido a que en los anteriores años no estaba en funcionamiento. Dichas estaciones pertenecen a la Red de Estaciones Meteorológicas Automáticas y Manuales de la Consellería de Medio Ambiente, Territorio e Infraestructuras y los datos están publicados en la página web www.meteogalicia.es.

También se comparan algunas de las variables meteorológicas medidas en el IUMA con los datos climatológicos obtenidos a partir de la serie histórica de A Coruña durante el período 1973-2003 (Xunta de Galicia, 2008a).

En la figura V.1 se presentan los gráficos de los valores medios mensuales de temperatura, humedad relativa, radiación solar y la precipitación total.

Durante los primeros y últimos meses de los diferentes años (enero-marzo y noviembre-diciembre) la temperatura media estuvo por debajo de los 13 °C, con mínimas bajo cero. Durante abril, mayo y octubre las temperaturas medias rondaron los 15 °C, con máximas bastante elevadas y mínimas rondando los 0 °C. Los meses más calurosos fueron los del verano (20-22 °C), siendo agosto del 2003 uno de los meses más calurosos, con una temperatura media 2 °C por encima de la de los demás años.

Cabe destacar el mes de febrero de 2008 con una temperatura media de 2 °C por encima de las medias de los otros años y con temperaturas bastante cálidas para esa época del año. Esa situación anómala se debió a la entrada de un anticiclón con vientos del sur que dejó temperaturas por encima de las esperadas para este mes (Xunta de Galicia, 2008b).

La humedad relativa presenta un perfil contrario al de la temperatura, siendo menor en primavera y verano y algo más elevada en otoño e invierno. El porcentaje de humedad relativa media mensual fue bastante elevado, oscilando entre el 74 y el 96%, siendo el valor medio anual del 82% en el 2003 y 2004 y del 83% en el 2008.

La radiación solar presenta máxima incidencia en los meses centrales del año (primavera-verano), con valores medios mensuales en el rango 59-383 Wm⁻².

La presión atmosférica (no representada en la figura V.1) presenta medias superiores en otoño e invierno (1.022, 1.021 y 1.005 mbar, respectivamente para los diferentes años) que en primavera y verano (1.008, 1.009 y 1.002 mbar, respectivamente).

En cuanto a la precipitación, destacan como más lluviosos los meses de enero, abril, octubre, noviembre y diciembre, siendo enero y noviembre del 2003 y octubre del 2004 los meses con precipitación media más elevada. Tanto a lo largo del año como entre los distintos años las precipitaciones fueron muy variables. La precipitación anual fue de 971, 569 y 612 mm, respectivamente para los diferentes años (la precipitación para el año 2008 no es representativa de ese año ya que no se ha calculado la suma de la precipitación desde julio a septiembre por falta de datos). El año 2003 fue el más lluvioso y el de más días de lluvia.

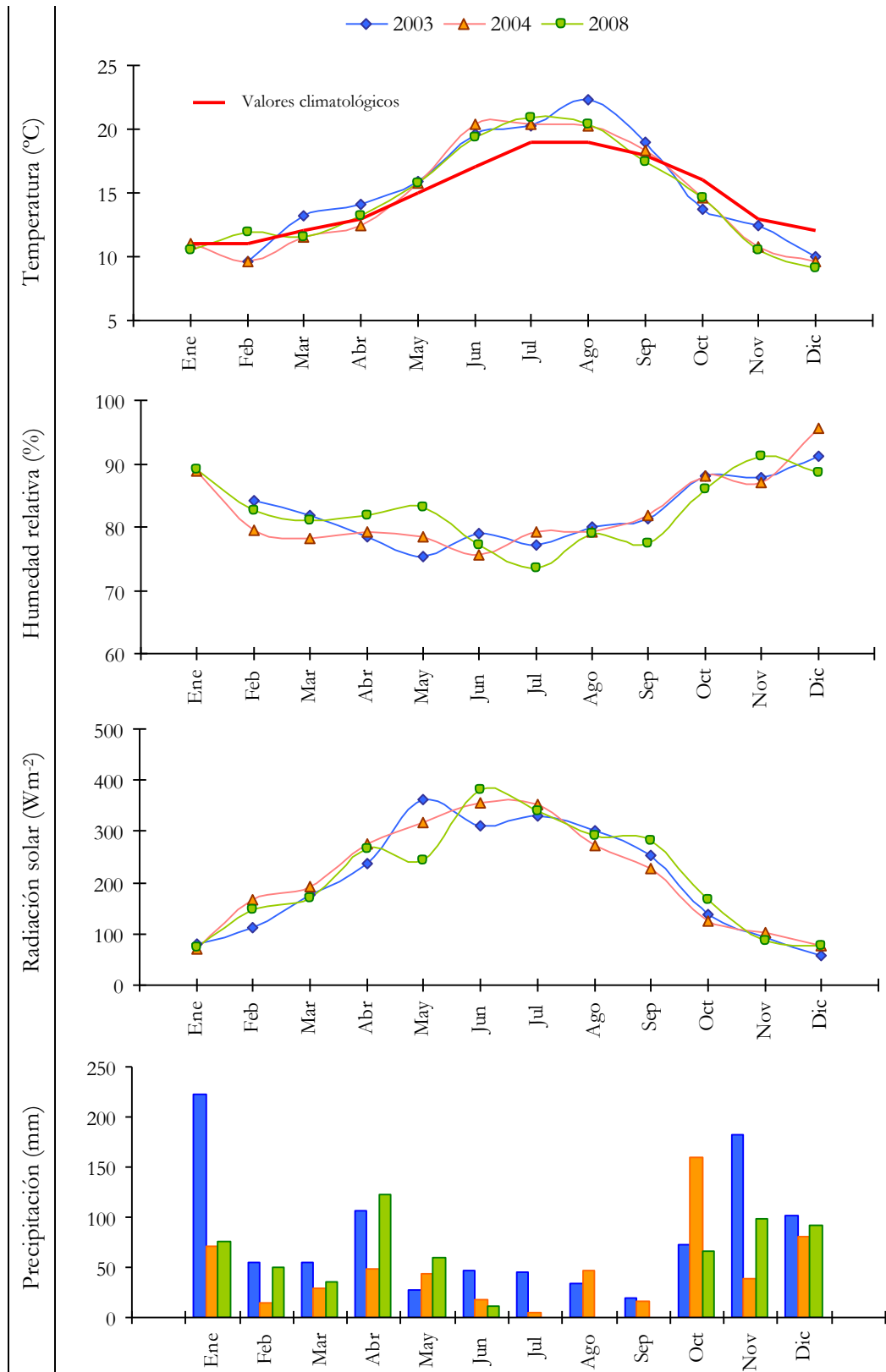


Figura V.1. Promedios mensuales de la temperatura, humedad relativa y radiación solar y precipitación total para los años 2003, 2004 y 2008 en el punto de muestreo

Los promedios anuales de temperatura y humedad relativa y la precipitación total acumulada en el punto de muestreo se compararon con los obtenidos en dos de las estaciones meteorológicas más cercanas al punto de muestreo (figura V.2) (CIS-Ferrol y Mabegondo), durante los tres años de muestreo, y una más cercana (A Coruña-Dique) durante el año 2008, debido a que en los anteriores años no estaba en funcionamiento. Así mismo, se estudia si la temperatura media o la precipitación total están dentro de la normalidad climatológica.



Figura V.2. Estaciones meteorológicas en el entorno del punto de muestreo (IUMA)

Al comparar los datos de temperatura media en el punto de muestreo con los valores climatológicos de la provincia de A Coruña durante el período 1973-2003 (línea sólida roja en la figura V.1) (Xunta de Galicia, 2008a), se observa un aumento de las temperaturas medias mensuales con respecto a los valores climatológicos desde el mes de junio hasta el de agosto y un descenso en el periodo octubre-diciembre. Pero si se comparan los promedios anuales (15°C para todos los años) con el valor climatológico anual (15°C) (Xunta de Galicia, 2008a), podemos decir que las temperaturas medias anuales en el punto de muestreo están dentro de la normalidad. Dichos promedios anuales, en general, fueron uno o dos grados más elevados que las estaciones de Mabegondo y Ferrol, pero igual al de la estación más cercana (A Coruña-Dique) en el año 2008 (figura V.3).

Los valores de humedad relativa fueron similares a los alcanzados en la estación CIS-Ferrol y un poco menores a los de la estación de Mabegondo. Con respecto a la estación de A Coruña-Dique, se obtuvo el mismo valor medio en el año 2008.

Al comparar la precipitación anual obtenida en el punto de muestreo con la obtenida en las estaciones meteorológicas más cercanas se obtienen valores mucho menores. Sin embargo, a pesar de que en el año 2008 el valor de precipitación no es representativo, el valor obtenido es muy similar al de la estación de A Coruña-Dique.

Con respecto al valor climatológico de A Coruña, el año 2003, que fue el más lluvioso está dentro del rango normal climatológico de A Coruña (942-1.036 mm). Sin embargo, el año 2004 se puede considerar seco por estar por debajo del rango.

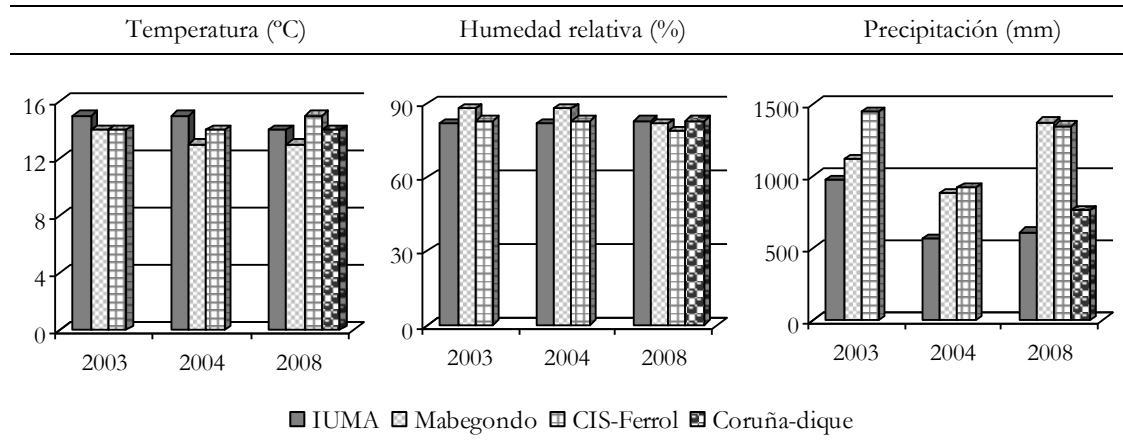


Figura V.3. Comparación de los valores anuales de temperatura, humedad relativa y precipitación en el IUMA y en otras estaciones cercanas

Seguidamente se hará una breve descripción de la evolución horaria que siguieron dichos parámetros meteorológicos. Hay que indicar que los datos horarios están referidos a la hora UTC que en verano (desde el último domingo de marzo hasta el último domingo de octubre) tiene un desfase horario de dos horas respecto a la hora local (hora local=UTC+2) y en invierno de una hora (hora local=UTC+1).

La temperatura va aumentando desde las 7 horas en primavera-verano y desde las 9 en otoño-invierno, hasta alcanzar el máximo sobre las 13-14 horas, para a continuación ir disminuyendo progresivamente a lo largo del día.

La variación de la humedad relativa es la inversa, ya que presenta los valores más elevados por las noches (desde las 23 horas) hasta primeras horas de la mañana, concretamente, a partir de las 8 horas en primavera y verano y a partir de las 10 en otoño e invierno empieza a disminuir hasta las 12 y 14 horas, respectivamente según las estaciones, que se corresponden con las horas de mayor temperatura y radiación solar, para a continuación aumentar hasta la noche.

La radiación solar presenta su valor máximo aproximadamente a las 13 horas todos los días del año. La diferencia radica en el número de horas de radiación solar, que es de unas 13 horas en primavera y verano y de unas 9 horas en otoño e invierno.

En cuanto a la presión atmosférica, no sigue ningún perfil horario ya que se mantiene casi constante a lo largo del día.

DIRECCIÓN Y VELOCIDAD DEL VIENTO

La dirección y velocidad de viento predominantes de la zona fueron representadas por medio de rosas de los vientos, que indican el porcentaje de tiempo en el que el viento sopla de las diferentes direcciones (figura V.4) y la intensidad de viento más frecuente según la dirección (figura V.5). Se muestran únicamente las rosas correspondientes a todo el período de muestreo (interanual) debido a que no existen variaciones entre los diferentes años en lo que se refiere al perfil de la dirección y la velocidad del viento.

Las direcciones predominantes presentaron un comportamiento similar de un año a otro, soplando con mayor frecuencia del N y del SE, pero con variabilidad según las diferentes estaciones del año, siendo los vientos del SE predominantes en otoño e invierno mientras que en primavera y verano los flujos del N y SE son los de mayor frecuencia.

Dirección de viento (°) predominante (2003, 2004 y 2008)

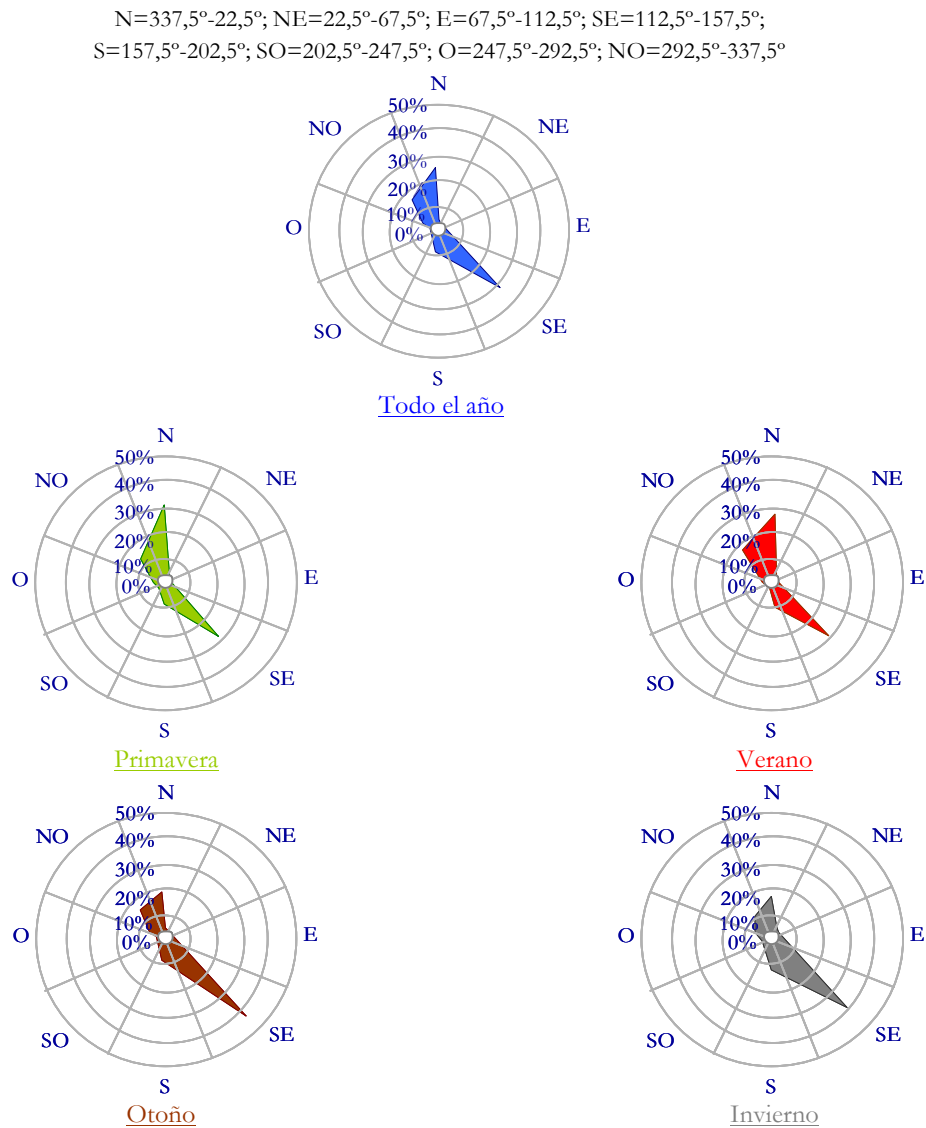


Figura V.4. Direcciones de viento predominantes

Las máximas frecuencias de la velocidad del viento se registraron en las direcciones N o SE según la estación, con predominio de vientos flojos y moderados. Las mayores velocidades de viento se alcanzaron en la dirección SE durante el invierno y del sector N en primavera y verano.

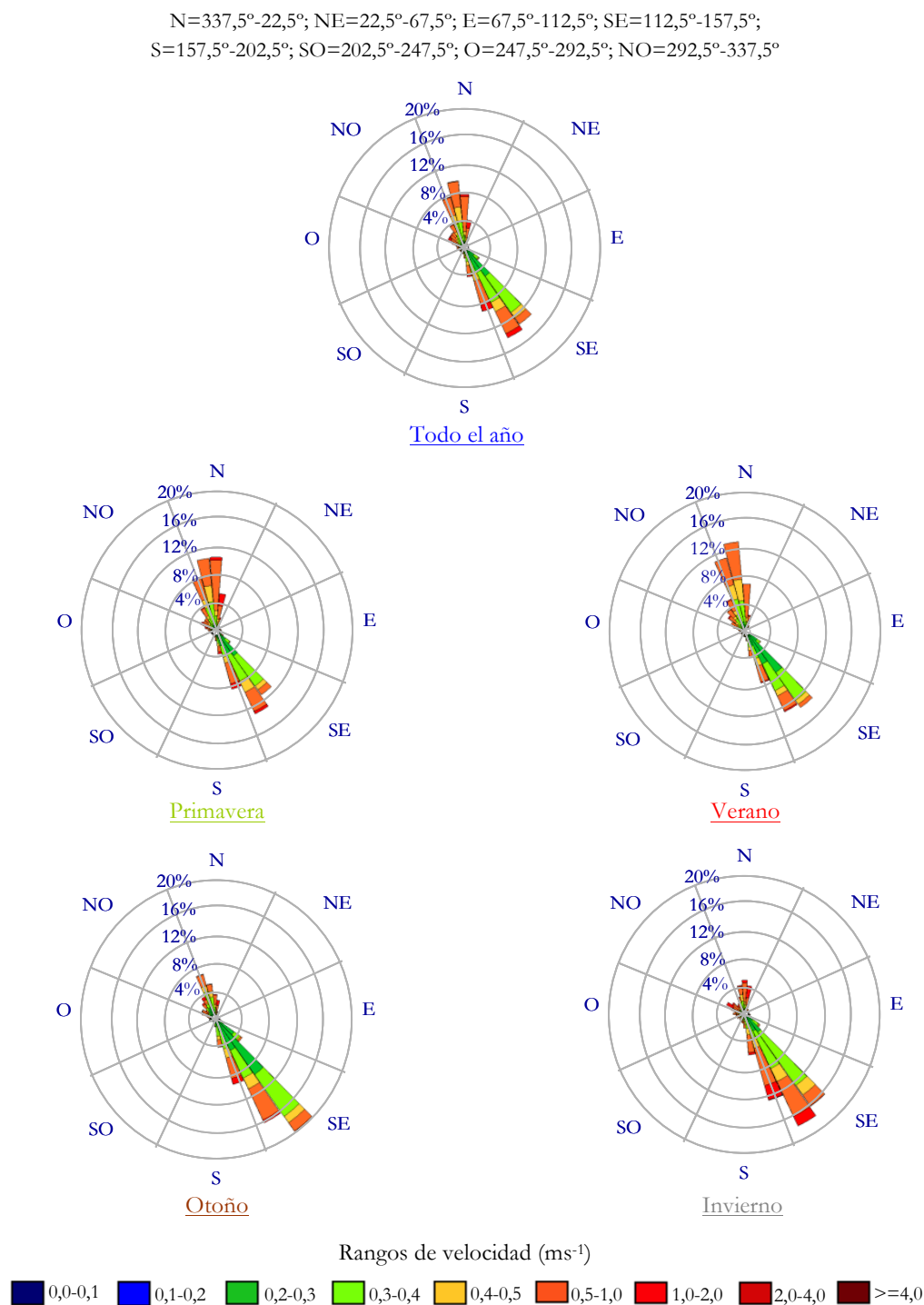


Figura V.5. Frecuencias de las velocidades de viento según la dirección

Para estudiar la evolución diaria de la dirección del viento se han representado los datos mediante diagramas de cajas y bigotes o gráficos *Box-Whisker* (figura V.6), en los que los límites inferior y superior de la caja representa los percentiles 25 y 75, respectivamente, y las líneas horizontales ubicadas en el interior de las cajas representan

las medianas. Las líneas (“bigotes”) se extienden hasta los valores del cuartil más cercano $\pm 1,5$ veces el recorrido intercuartílico (percentil 75-percentil 25). Los valores que distan del cuartil más cercano en más de 1,5 y de 3 veces se representan separados de los bigotes, con círculos y asteriscos, respectivamente.

En estos diagramas es posible apreciar un patrón determinado por los flujos de derrame nocturno, que presenta la orientación S-SE ($112,5^{\circ}$ - $202,5^{\circ}$) como una pauta repetitiva durante todas las estaciones del año. Estos flujos son estables y están desacoplados del viento en altura, con velocidades muy bajas. Durante las horas diurnas cambia la dirección de viento, aunque, en general, presenta tendencias dispares con amplios recorridos intercuartílicos y velocidades mayores. Solamente en verano se observa un único patrón durante las horas del día con dirección N-NO ($292,5^{\circ}$ - $22,5^{\circ}$).

En primavera y verano el cambio de sentido en la dirección de viento se empieza a producir sobre las 8:00 y alrededor de las 10 horas en otoño e invierno. Por la tarde, el cambio se produce a las 21 horas en otoño e invierno y se retrasa hasta la 1:00 de la madrugada en primavera y verano.

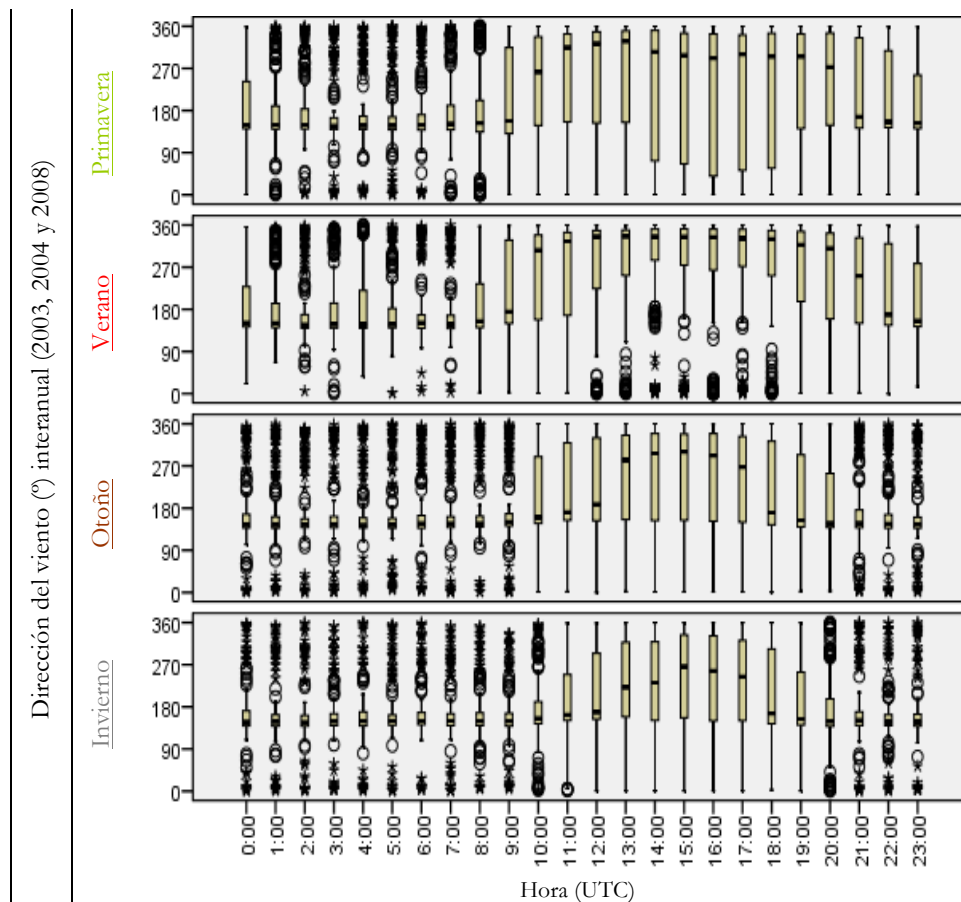


Figura V.6. Evolución diaria de la dirección de viento durante las diferentes estaciones del año

La velocidad del viento (no representada) presenta el mismo perfil durante todo el año: es menor durante las noches y va aumentando a medida que avanza el día, desde las 10:00 hasta alcanzar el máximo sobre las 14:00, observándose en verano la diferencia más apreciable entre el día y la noche.

V.2.2 BRISAS

En los rasgos conferidos al tiempo atmosférico diario, la brisa representa un fenómeno meteorológico de significativa relevancia. El fenómeno de las brisas marinas ocurre debido a la diferente capacidad calorífica de la tierra y del agua. Durante el día, la radiación solar calienta fuertemente el suelo, elevando su temperatura varios grados por encima de la del agua que mantiene una temperatura inferior. Esta diferencia ocasiona que el aire sobre la costa, calentado por la acción del suelo, se eleve y su lugar sea ocupado por aire marítimo, transportándose así aire de una a otra zona. Durante la noche, los sentidos se invierten ya que la mayor irradiación del suelo le hace bajar de temperatura rápidamente, mientras que el agua sufre pequeñas variaciones debido a su capacidad calorífica. Entonces, es el aire marino el que se eleva y deja un vacío que se cubre por el aire terrestre que le reemplaza.

Estas diferencias en el sentido de la dirección del viento día-noche se observaron en este estudio al analizar la evolución diaria de la dirección y velocidad de viento. De lo estudiado en este apartado se concluye que la brisa diurna proviene de la dirección N-NO y la nocturna de la S-SE pero es muy diferente en cada estación. En otoño e invierno casi no existe brisa diurna (la dirección de viento proviene casi todo el día del sector S-SE) ya que la tierra no llega a calentarse lo suficiente para crear un gradiente térmico mar-tierra que la genere. En cambio, hay brisa nocturna hasta casi las horas centrales del día, pues el mar está más caliente que la tierra. Lo que ocurre es que la existencia frecuente de inversiones superficiales por radiación inhibe la formación de la circulación de brisa. En primavera se empieza a observar la brisa diurna. Cuando las temperaturas mínimas del aire tienden a ser como las del mar no se observan brisas nocturnas (ocurre algunos días de verano) y cuando las temperaturas, tanto máximas como mínimas, son poco discrepantes de las del mar (en otoño) es muy poco probable la existencia de brisas. Además, en otoño e invierno es muy dominante la circulación general (borrascas) con lo que dominan los flujos sinópticos más que los de nivel mesoscalar o local.

V.3 GASES Y PARTÍCULAS

V.3.1 NIVELES Y EVOLUCIONES

En este apartado se comienza con el estudio interanual de todos los gases, partículas y fracciones granulométricas, para seguidamente estudiar cada año por separado y ver si existen diferencias entre ellos. A continuación se estudiarán las evoluciones mensuales, semanales y horarias.

La tabla V.2 muestra la descriptiva general de todos los datos durante los años 2003, 2004 y 2008, mediante un resumen estadístico. Se han calculado el máximo, mínimo, media, mediana, número de datos, coeficiente de asimetría y curtosis, para todos los contaminantes gaseosos y partículas medidos en la estación de inmisión.

Uno de los estadísticos calculados, la mediana, presenta la ventaja sobre la media de no estar afectada por concentraciones extremas ya que no depende de los valores que toma la variable, si no del orden de los mismos. Indica la dispersión de los niveles de concentración cuando se compara con la media: si estos dos estadísticos son similares significa que no hay concentraciones extremas y los datos se distribuyen igualmente por encima y por debajo del valor que toman.

Las medidas de distribución calculadas (asimetría y curtosis) permiten identificar las características de la distribución de datos.

El coeficiente de asimetría sirve para medir el nivel de asimetría de una distribución de datos. Así, un coeficiente de asimetría entre $\pm 0,5$ indica que la distribución es simétrica, es decir, coinciden la media, la mediana y la moda (valor que más se repite en la distribución). Si el coeficiente es positivo, la distribución es asimétrica positiva y los valores de la distribución se tienden a reunir más en la parte derecha que en la izquierda de la media.

La curtosis determina el grado de concentración que presentan los valores en la región central de la distribución. Una curtosis entre $\pm 0,5$ indica que la distribución es normal (mesocúrtica), si existe gran concentración de valores (leptocúrtica) la curtosis es positiva y si hay baja concentración de valores (platicúrtica) la curtosis es negativa.

Cuando la distribución de los datos cuenta con un coeficiente de asimetría entre $\pm 0,5$ y un coeficiente de curtosis entre $\pm 0,5$ se le denomina Curva Normal.

Tabla V.2. Máximo, mínimo, media, mediana, número de datos (N) y coeficientes de asimetría (C.a.) y curtosis (Cu) para diferentes gases y partículas durante los tres años de estudio en conjunto

		NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	CO	O ₃	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁
		(µgm ⁻³)				(mgm ⁻³)	(µgm ⁻³)			
Interanual (2003, 2004 y 2008)	Máximo	111	91	222	341	1,6	300	185	156	145
	Mínimo	1	1	2	1	0,1	1	1	1	1
	Media	2	8	11	9	0,1	46	17	12	9
	Mediana	1	5	6	4	0,1	44	14	10	7
	N	18936	18936	18936	17409	11901	22619	22790	22790	22790
	C.a.	7,41	2,39	3,99	6,64	21,2	0,475	2,57	2,48	2,80
	Cu	73	8	23	61	658	0,3	14	14	17

(*) Para la expresión de la concentración el volumen se ha normalizado a 293 K y 101,3 kPa para todos los gases

En la figura V.7 se representa de una forma más ilustrativa (histogramas) la distribución de las concentraciones de los diferentes gases y partículas. En este tipo de gráficos se representa el número de veces que aparecen las concentraciones de los diferentes compuestos en el eje de ordenadas y las concentraciones en el eje de abscisas.

El CO no se representa ya que no existe variabilidad alguna en sus concentraciones, manteniéndose prácticamente durante todo el período en 0,1 mgm⁻³.

Aunque el rango de concentraciones es bastante amplio para todos los contaminantes (tabla V.2), la mayoría de valores de concentración están en la parte baja del rango y no se apreciaría muy bien el histograma si se representasen todos ellos. Por este motivo, solo se han representado del 95 al 99% de los datos para todos los contaminantes, a excepción del ozono para el cual se ha representado la totalidad de los datos.

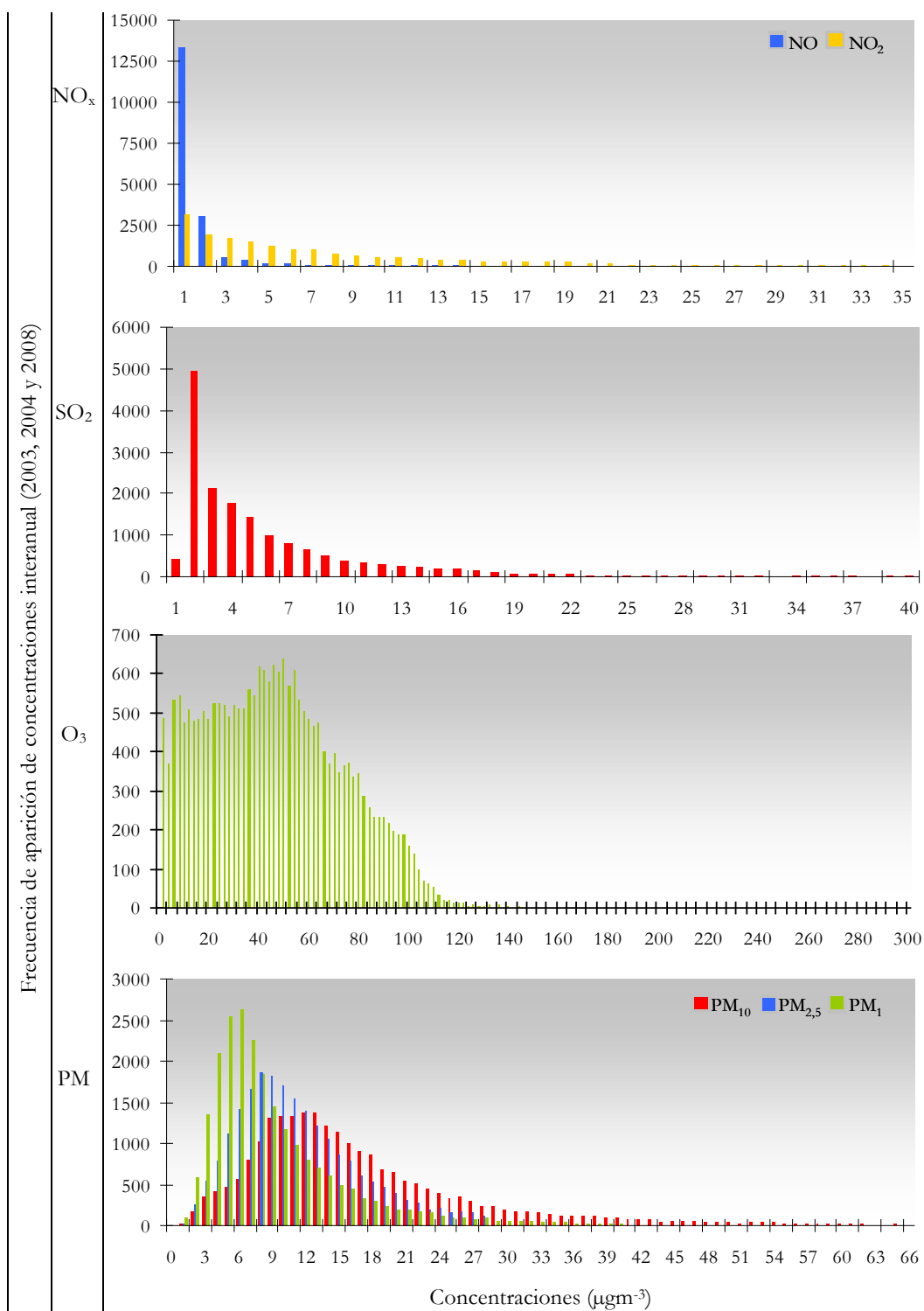


Figura V.7. Frecuencia de aparición de concentraciones interanual (2003, 2004 y 2008) del 99% de los datos de NO y PM, del 98% de datos de NO₂, del 96% de datos de SO₂ y del 100 % de O₃

Los óxidos de nitrógeno presentan medias interanuales ($2 \mu\text{gm}^{-3}$ para el NO y $8 \mu\text{gm}^{-3}$ para el NO₂) muy similares a las medianas ($1 \mu\text{gm}^{-3}$ para el NO y $5 \mu\text{gm}^{-3}$ para el

NO₂), siendo el NO el que presentó niveles medios más bajos debido a su alto potencial de reaccionar y transformarse con rapidez a NO₂ en zonas rurales o suburbanas por acción de oxidantes atmosféricos como el ozono, teniendo poco tiempo de vida en la atmósfera.

Las concentraciones de NO oscilan entre 1 y 111 μgm^{-3} , y entre 1 y 134 μgm^{-3} las del NO₂, con una distribución leptocúrtica (curtosis positiva) y asimétrica con cola hacia la derecha (coeficientes de asimetría positivos y concentraciones medias mayores que las medianas). El NO presenta una barra del histograma que sobresale bastante con respecto a las demás (1 μgm^{-3}), lo que indica que la mayoría del tiempo los niveles de este contaminante están muy bajos.

El dióxido de azufre presenta una concentración media interanual de 9 μgm^{-3} , una mediana de 4 μgm^{-3} y un rango de concentraciones horarias muy amplio (entre 1 y 341 μgm^{-3}). Su curtosis y coeficiente de asimetría vuelven a ser positivos, sobresaliendo la barra de 2 μgm^{-3} del histograma, lo que vuelve a indicar el alto porcentaje de niveles bajos para SO₂ como era de esperar en una zona como en la que se encuentra el punto de muestreo, aunque en determinadas ocasiones tengan influencia, sobre los niveles de éste contaminante, ciertas actividades antropogénicas, tal y como se estudiará con más detalle en el apartado V.3.

Para el CO coincide la media, la mediana y el valor mínimo en 0,1 mgm^{-3} , oscilando las concentraciones de éste entre 0,1 y 1,6 mgm^{-3} , con un coeficiente de asimetría y una curtosis bastante elevados con respecto a los demás contaminantes. La concentración de CO se mantiene casi siempre en 0,1 mgm^{-3} salvo en algún caso especial en el que debido a procesos de contaminación muy puntuales, ésta se eleva, dado que este contaminante es un trazador muy importante de tráfico y procesos de combustión incompleta.

En el caso del ozono, presenta valores muy similares entre la media y la mediana con un coeficiente de asimetría y una curtosis muy pequeños, por lo que su concentración sigue una distribución casi simétrica y normal. Las concentraciones de ozono están casi igualmente distribuidas entre 1 y 60 μgm^{-3} .

Las partículas también presentan niveles de concentración medios similares a la mediana. El rango de concentraciones varía entre 1 y 185 μgm^{-3} para las PM₁₀, entre 1 y 156 μgm^{-3} para las PM_{2,5} y entre 1 y 145 μgm^{-3} para las PM₁. Sus coeficientes de asimetría son muy bajos por lo que también presentan una distribución casi simétrica. Sus curtosis indican que los valores casi se distribuyen normalmente, aunque presentan

una distribución leptocúrtica pero diferente según el tamaño. Las partículas con tamaño menor de $1\ \mu\text{m}$ presentan una distribución más elevada y estrecha (eran las que tenían el rango menos amplio de las tres fracciones), a continuación están las $\text{PM}_{2,5}$ con altura y anchura intermedias y la distribución más baja y ancha es la de las PM_{10} , que era la fracción con un rango más amplio. Además, los histogramas se van moviendo hacia la derecha (hacia mayor concentración) cuanto mayor es el tamaño de partícula, debido a que los tamaños mayores engloban los más pequeños.

Es importante destacar el hecho de que la fracción $\text{PM}_{2,5}$ supone el 77% del PM_{10} , y el 74% del $\text{PM}_{2,5}$ está compuesto por partículas de diámetro menor de $1\ \mu\text{m}$. Por lo que la granulometría del material particulado se encuentra dominada esencialmente por las fracciones finas.

Se puede ver en la tabla V.2 la gran diferencia que existe entre los valores de las medianas y de los máximos para todos los contaminantes. Esta diferencia da idea de que los niveles de concentración situados en la parte de arriba del rango son pocos y seguramente sean debidos a fuentes de contaminación puntuales que se comentarán más adelante.

Si comparamos los estadísticos de los diferentes años de muestreo entre sí (tabla V.3), la principal diferencia se aprecia en los máximos de concentración alcanzados en los diferentes años, debido a fuentes de emisión puntuales. Los coeficientes de asimetría y la curtosis también son distintos entre los diferentes años, pero en general, las distribuciones son asimétricas con cola hacia la derecha y leptocúrticas.

La diferencia más notable en los niveles de concentración promedio se observa para el año 2008 fundamentalmente, en relación con el SO_2 , ya que presenta una reducción del 70% en el valor promedio con respecto a los anteriores años de muestreo (2003 y 2004). Sin embargo, la concentración media de ozono va aumentando con el paso de los años de muestreo. Para el resto de los contaminantes la concentración se mantiene casi constante a lo largo de los años.

Tabla V.3. Máximo, mínimo, media, mediana, número de datos (N) y coeficientes de asimetría (C.a.) y curtosis (Cu) para diferentes gases y partículas durante los tres años de estudio.

(*)		NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	CO	O ₃	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁
		(µgm ⁻³)				(mgm ⁻³)	(µgm ⁻³)			
2003	Máximo	72	75	154	267	1,6	300	185	156	145
	Mínimo	1	1	2	1	0,05	1	1	1	1
	Media	2	9	11	10	0,1	36	17	12	9
	Mediana	1	5	5	6	0,1	35	13	9	7
	N	4191	4191	4191	6073	6412	7440	7157	7157	7157
	C.a.	7,85	2,14	3,64	5,69	18,9	1,18	2,51	2,84	3,12
	Cu	73	6	18	44	505	6	14	19	24
2004	Máximo	111	91	222	341	0,8	201	151	109	98
	Mínimo	1	1	2	1	0,1	1	1	1	1
	Media	3	8	12	10	0,1	47	15	10	8
	Mediana	1	5	5	4	0,1	46	13	9	6
	N	8460	8460	8460	8459	5489	7317	7701	7701	7701
	C.a.	5,80	1,95	3,80	6,25	18,1	1,00	2,43	2,87	3,12
	Cu	44	5	20	53	440	-0,5	12	17	19
2008	Máximo	104	86	166	251	-	172	139	67	56
	Mínimo	1	1	2	2	-	1	3	3	1
	Media	2	8	10	3	-	53	18	15	10
	Mediana	1	5	7	2	-	53	15	13	8
	N	6285	6285	6285	2877	0	7862	7932	7932	7932
	C.a.	13,4	3,1	4,0	31,67	-	0,849	2,64	2,16	2,28
	Cu	294	13	25	1366	-	-0,8	13	6	7

(*) Volumen de gas normalizado a 293 K y 101,3 kPa para todos los gases

- Sin datos

Para evaluar si existe una tendencia anual clara con respecto al SO₂ y al resto de gases y partículas, se han calculado los promedios anuales de los años intermedios entre el muestreo (2005, 2006 y 2007) completando así una serie desde el año 2003 hasta el 2008 (figura V.8).

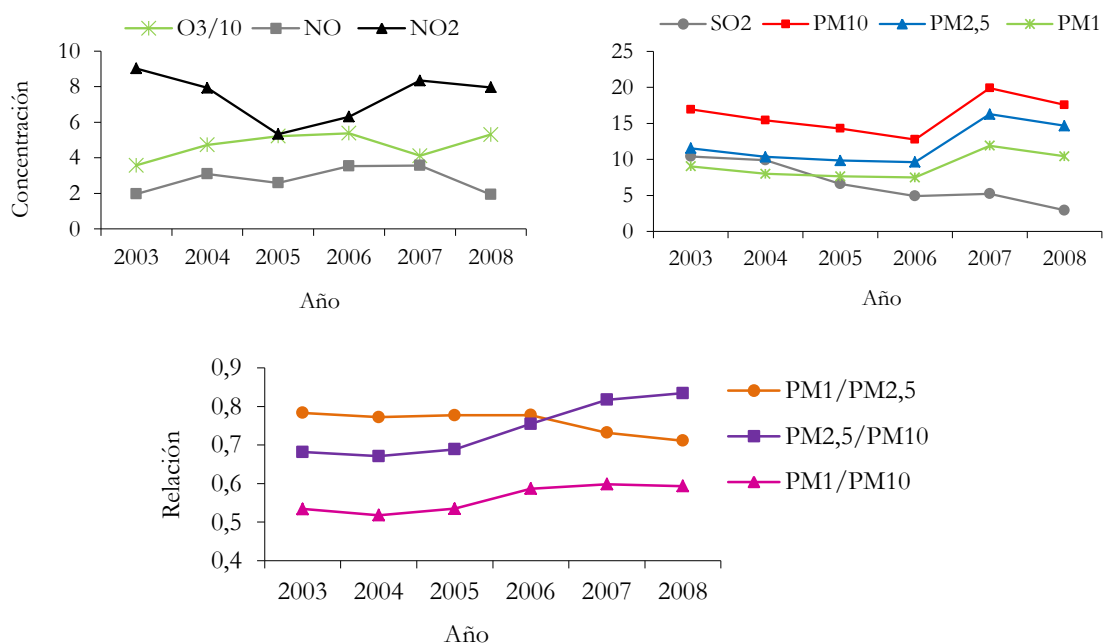


Figura V.8. Evolución anual de gases, partículas y fracciones granulométricas (2003-2008)

El NO se mantiene casi constante a lo largo de los años, con mínimos niveles de concentración en los años 2003 y 2008, pero con una pequeña diferencia de 1 o 2 $\mu\text{g m}^{-3}$ con respecto a los demás años.

Las concentraciones medias anuales del dióxido de azufre han ido descendiendo paulatinamente desde el año 2003 hasta el 2008, de una manera importante, pasando de un valor medio de 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ hasta los 3 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Para el ozono, la tendencia es a la alza, a excepción del año 2007 en el que su concentración presenta un mínimo relativo. Este contaminante secundario presenta el perfil contrario al de sus precursores (NO_x) con respecto a la evolución anual, por lo que la disminución de ozono en el 2007 puede deberse a un aumento de NO_x en dicho año.

Las partículas ven disminuidas sus concentraciones medias anuales hasta el año 2006, en el 2007 presentan un máximo y vuelven a disminuir en el 2008.

Una de las variables que influye notablemente en la concentración de partículas es la precipitación, de ahí que el aumento de concentración de partículas en el 2007 pueda estar asociado a la baja pluviometría registrada durante dicho año. En la figura V.9 se puede observar como la concentración de partículas guarda una relación muy estrecha con la precipitación: a menor precipitación mayor concentración media anual de partículas y viceversa.

Las relaciones entre las diferentes fracciones granulométricas ($PM_1/PM_{2,5}$, $PM_{2,5}/PM_{10}$ y PM_1/PM_{10}) indican que, a partir del año 2006, han sufrido un incremento las fracciones más finas, ya que las relaciones PM_1/PM_{10} y $PM_{2,5}/PM_{10}$ presentan un notable aumento. Estas relaciones presentan un perfil muy similar al de la relación entre número de vehículos diésel o de gasolina (apartado IV.1), por lo que el incremento de la fracciones más finas en el PM_{10} seguramente esté asociado a la dieselización que ha sufrido el parque automovilístico en los últimos años. Sin embargo, la relación $PM_1/PM_{2,5}$ disminuye a partir del 2006 indicando que son las partículas con tamaño menor a $2,5 \mu m$ las más afectadas debido a este cambio.

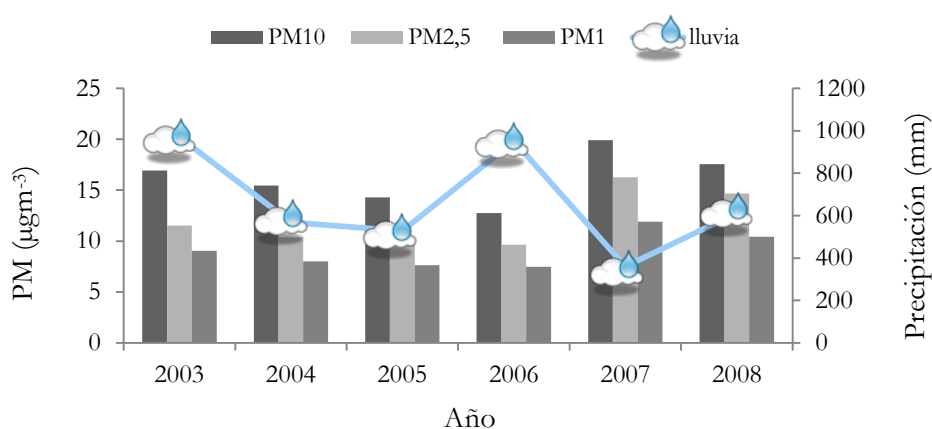


Figura V.9. Media anual de PM_{10} y precipitación total durante el período 2003-2008

En relación con las emisiones de NO_x , SO_2 y partículas, las grandes instalaciones de combustión llevaron a cabo diversas actuaciones debido a las medidas adoptadas dentro del Plan nacional de Reducción de Emisiones en el año 2004, lo que originó un descenso muy considerable en los valores de emisión de SO_2 , NO_2 y PM_{10} en dichas actividades industriales. La reducción en la cantidad de SO_2 emitida por las instalaciones de combustión (IC) cercanas al punto de muestreo puede observarse en el gráfico de la figura V.10 en el que se representa la cantidad de SO_2 emitida por estas instalaciones según el PRTR (donde el 1 denota la instalación más cercana y 4 la más lejana) y la concentración media anual de dicho contaminante en el punto de muestreo. Todas las instalaciones disminuyeron considerablemente las emisiones de SO_2 año tras año desde el 2003, principalmente la IC3 y la IC4 que redujeron en unos 60 y 300 millones de kilos de SO_2 emitido, respectivamente, desde el 2003 y 2004 hasta el año 2008, lo que supone un porcentaje de reducción del 98%. Las IC1 e IC2 también redujeron sus emisiones, pero en una menor cantidad (sobre 4 millones y dos millones de Kg, respectivamente) y porcentaje (del 37 al 64%). De ahí, que las concentraciones medias

anuales de este contaminante en la estación de inmisión del IUMA se vean reducidas en un 70% en el año 2008 con respecto al 2003 y 2004.

Un reflejo de que la disminución del SO_2 en el punto de muestreo es debido a la reducción de éste en las emisiones de estas instalaciones, es que las correlaciones entre la media anual de SO_2 y las emisiones de las diferentes industrias son bastante elevadas. El coeficiente de correlación más elevado se obtiene para la IC1, como es lógico ya que es la más próxima al IUMA ($r=0,98$), a continuación está la IC4 ($r=0,85$) debido a que, aunque tiene en contra la menor proximidad al punto de muestreo, es la que encabeza la lista de mayor emisor de SO_2 a la atmósfera, entre las 4 instalaciones de combustión citadas. Las IC 2 y 3 presentan unos coeficientes menores ($r=0,70$ y $r=0,63$, respectivamente) debido a las mismas características que las IC 1 y 4 (la IC2 presenta mayor correlación por proximidad y la IC3 presenta un coeficiente menor por estar más alejada, pero también alto debido a que es el segundo mayor emisor de este contaminante a la atmósfera dentro de las 4 instalaciones citadas).

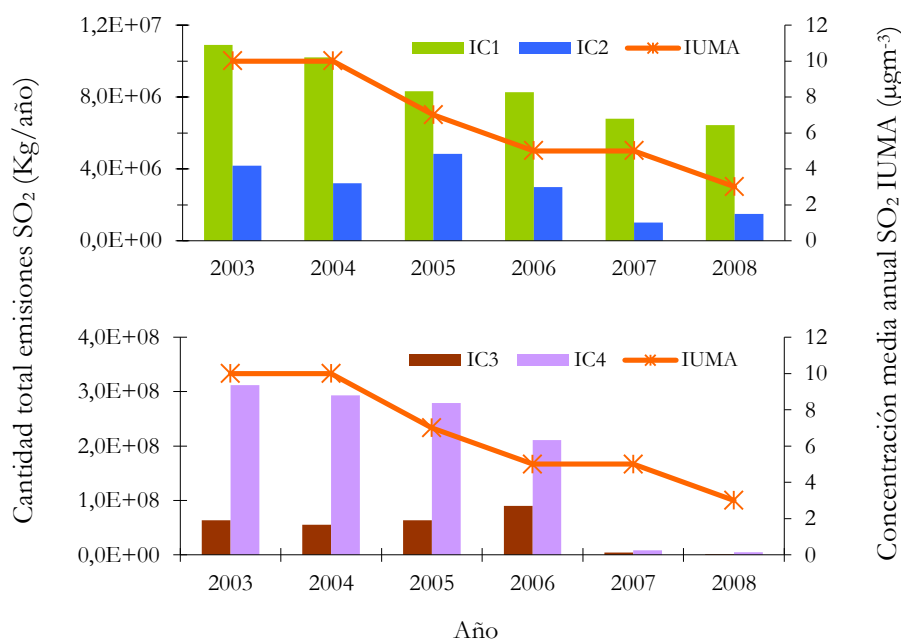


Figura V.10. Cantidad total de emisiones de SO_2 en las instalaciones de combustión más cercanas (PRTR-España) y concentración media anual de SO_2 en el punto de muestreo

Las instalaciones de combustión IC3 e IC4 también son las que más reducen sus emisiones de NO_2 a la atmósfera (9000 toneladas aproximadamente) desde los primeros años del muestreo en el IUMA hasta el 2008, lo que supone una reducción del 93% para la IC3 y del 45% para la IC4 (figura V.11).

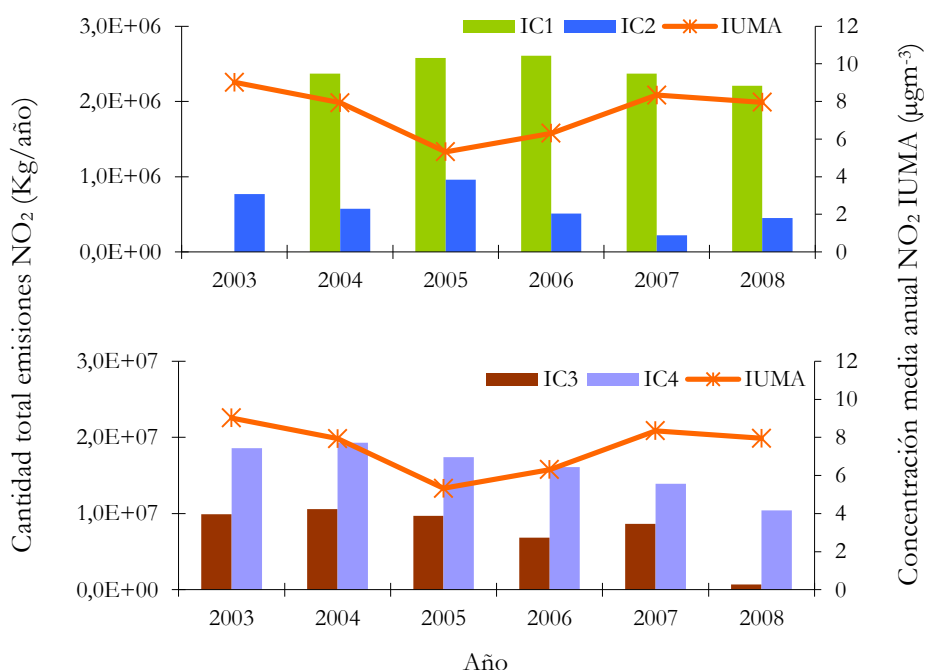


Figura V.11. Cantidad total de emisiones de NO₂ en las instalaciones de combustión más cercanas (PRTR-España) y concentración media anual de NO₂ en el punto de muestreo

En lo que se refiere a las partículas con tamaño inferior a 10 µm, las IC1 e IC2 no superaron el umbral PRTR en la mayoría de años, pero sí lo superaron las IC3 e IC4, que fueron disminuyendo las emisiones de este contaminante año tras año desde el 2004 hasta el 2008, en un 85% (2 millones de Kg) (figura V.12).

A pesar de dicha reducción en relación con las emisiones de NO₂ y PM₁₀ en las citadas instalaciones, el perfil de las gráficas de emisiones de NO₂, PM₁₀ y las correspondientes medias anuales obtenidas en el punto de muestreo no muestran el mismo perfil como ocurre con el SO₂, por lo que los niveles de estos contaminantes no están tan influenciados por las emisiones industriales provenientes de las instalaciones de combustión próximas. Seguramente las emisiones de estos dos contaminantes no tengan una acción tan directa en los niveles medidos en el IUMA porque las cantidades emitidas a la atmósfera por las instalaciones de combustión fueron mucho menores que las de SO₂. Además, a diferencia del SO₂, ambos contaminantes poseen más fuentes de emisión que las industriales, como tráfico, combustión de biomasa, etc.

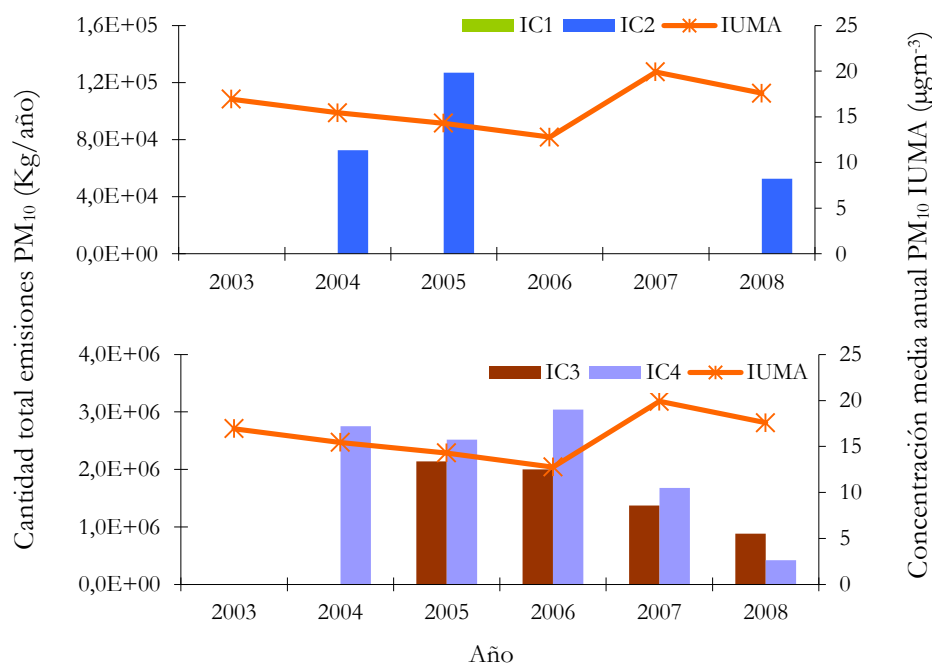


Figura V.12. Cantidad total de emisiones de PM₁₀ en las instalaciones de combustión más cercanas (PRTR-España) y concentración media anual de PM₁₀ en el punto de muestreo

En general, otras industrias cercanas al punto de muestreo no mostraron reducciones en la emisión de estos contaminantes a la atmósfera. De hecho, la mayoría de ellas intensificaron el ritmo de su actividad industrial, incrementando las emisiones de contaminantes paulatinamente con los años, aunque en ningún caso llegaron a emitir las cantidades que emitieron las instalaciones de combustión.

Cuando se comparan los niveles medios de gases y partículas obtenidos en el IUMA con otros estudios, tanto de España como de otras partes, se obtiene que, en general, los NO_x, el SO₂, el CO y el particulado atmosférico presentan menores niveles que en áreas urbanas, tanto de tráfico como de fondo (Pandey *et al.*, 2008; Pires *et al.*, 2008a, 2008b) y suburbanas con impacto de tráfico o industrias y de fondo (Pires *et al.*, 2008a, 2008b).

Por el contrario, el ozono presenta niveles medios más elevados que en áreas urbanas (Pandey *et al.*, 2008; Zheng *et al.*, 2010) y suburbanas (Zheng *et al.*, 2010) pero menores que en áreas rurales, con grandes extensiones dedicadas al cultivo (García *et al.*, 2005) o en parques naturales (García *et al.*, 2005; Carvalho *et al.*, 2010). Los niveles de concentración de ozono suelen ser más bajos en las zonas urbanas debido a que se trata de un contaminante secundario que no aparece de forma inmediata. Existe un intervalo de tiempo entre la emisión de los precursores y su formación. El viento arrastra los

contaminantes emitidos en la ciudad fuera de ésta hacia las zonas periféricas o rurales. De esta forma, el ozono se forma durante el trayecto produciendo valores más elevados en la periferia que en los propios núcleos urbanos. Por este motivo numerosos estudios miden valores de ozono más altos en las zonas a sotavento de los núcleos emisores y, en general, en las zonas suburbanas y rurales. Además, el ozono que se pueda formar en las proximidades del foco emisor de sus precursores reacciona rápidamente con el monóxido de nitrógeno existente destruyéndose en la cercanía de la fuente.

A continuación se realiza una descripción de la evolución mensual de estos contaminantes para cada uno de los años. En la figura V.13 se muestran los gráficos de *Box-Whisker* para algunos gases y partículas distribuidos por mes. Se realizaron a escala reducida para evaluar solamente los perfiles, ya que los valores elevados que no sigan el perfil se estudiarán en un apartado posterior como episodios de inmisión.

El CO no se muestra en la figura debido a que no presenta variabilidad entre los diferentes meses.

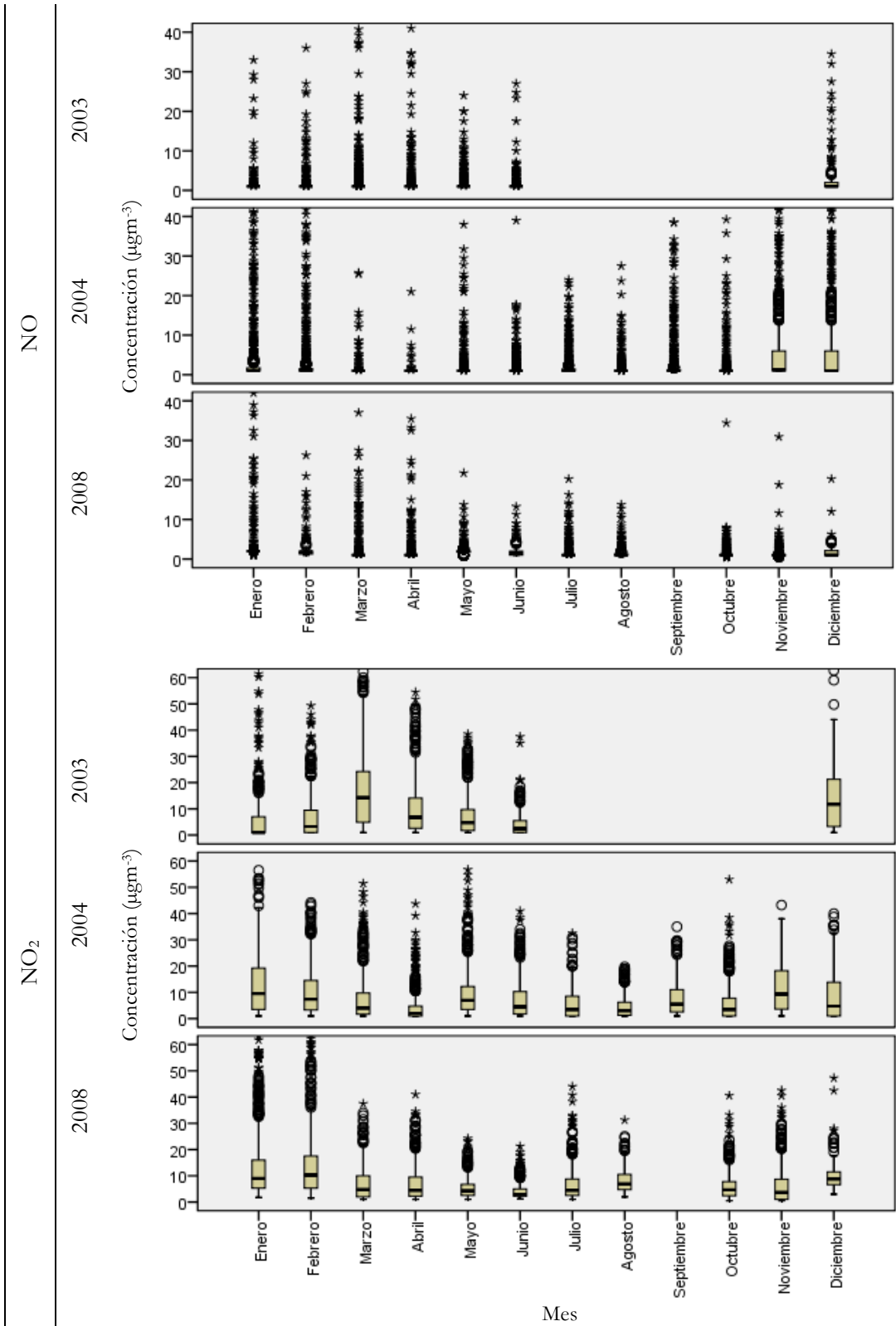


Figura V.13. Diagramas de *Box-Whisker* de la evolución mensual de gases y partículas durante los años 2003, 2004 y 2008

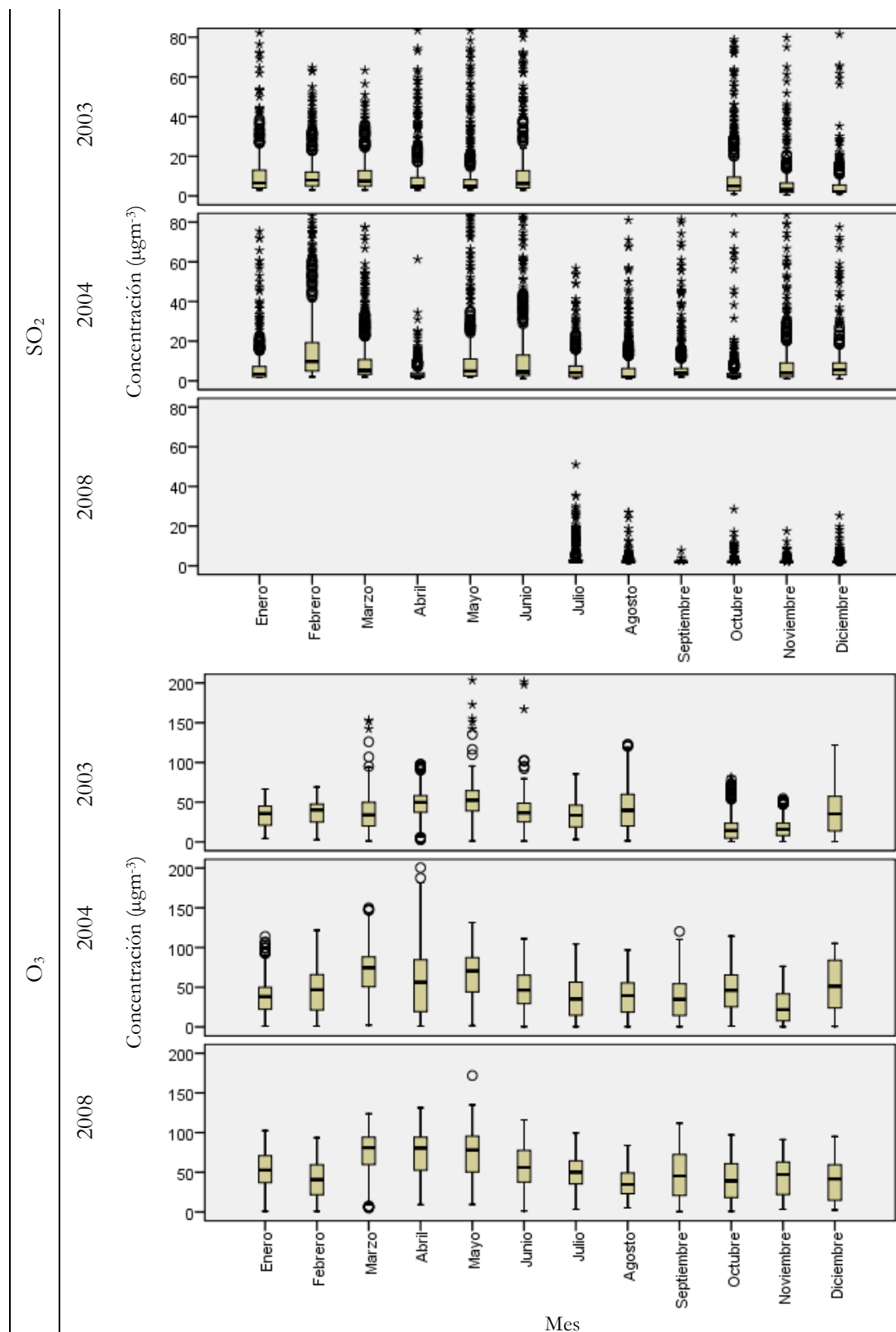


Figura V.13. Diagramas de *Box-Whisker* de la evolución mensual de gases y partículas durante los años 2003, 2004 y 2008 (continuación)

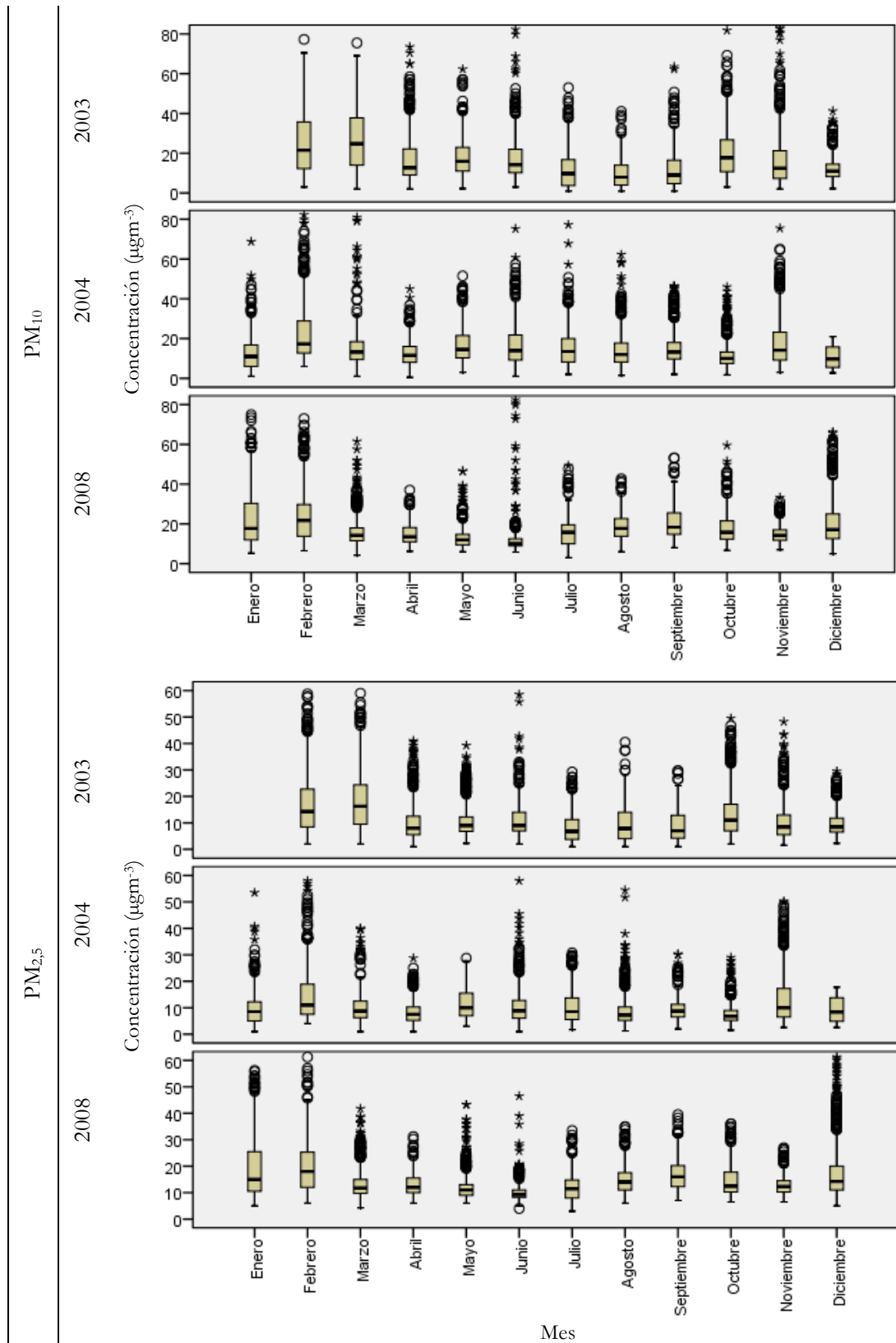


Figura V.13. Diagramas de *Box-Whisker* de la evolución mensual de gases y partículas durante los años 2003, 2004 y 2008 (continuación)

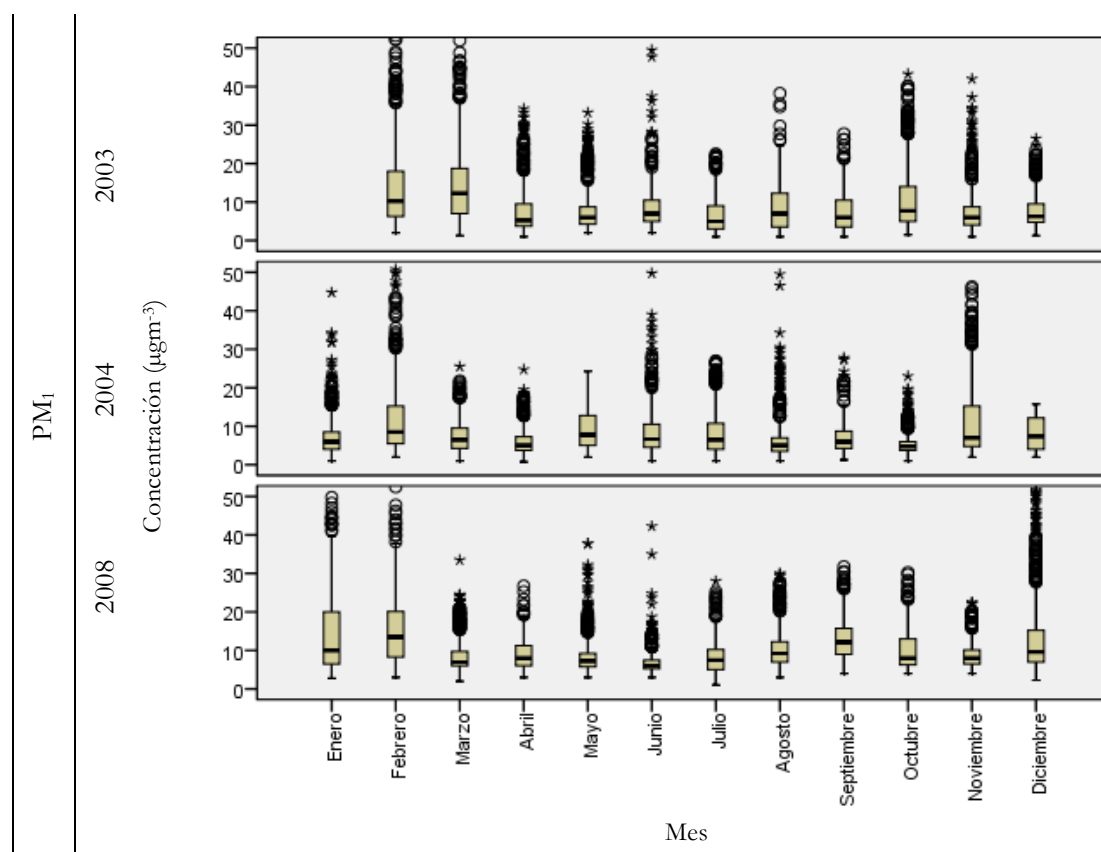


Figura V.13. Diagramas de *Box-Whisker* de la evolución mensual de gases y partículas durante los años 2003, 2004 y 2008 (continuación)

En esta zona suburbana, sin fuentes de importantes emisiones próximas y claras de contaminación, casi todos los contaminantes muestran una tendencia estacional clara, a excepción del SO_2 y CO . El primero por ir asociado a las actividades industriales presentes en todas las épocas del año y el CO porque sus niveles se mantienen casi constantes en el tiempo.

Los óxidos de nitrógeno presentan altos niveles en otoño e invierno y menores en primavera y verano. Esas concentraciones elevadas pueden ser debidas al consumo de combustible para calefacción y a que las bajas temperaturas y la menor radiación solar propias de esta época del año disminuyen los procesos de eliminación de éstos mediante la fotoquímica. Además, la reducción en la altura de la capa de mezcla favorece la acumulación de contaminantes (Pandey *et al.*, 2008) impidiendo su transporte y dispersión (Shan *et al.*, 2010).

Para el ozono se observan máximas concentraciones en el periodo marzo-mayo, hecho que contrasta con el proceso de formación de ozono máximo asociado con máxima radiación solar que realza la actividad fotoquímica y que ocurre en época

estival. Los máximos primaverales fueron documentados en numerosos estudios, tanto en España (García *et al.*, 2005; Gimeno *et al.*, 1999; Rodríguez y Guerra, 2001; Sotelo *et al.*, 2006), como en otros lugares del mundo (Ahammed *et al.*, 2006; Ferraz *et al.*, 2006; Shan *et al.*, 2010; Teixeira *et al.*, 2009), pero el origen de estos máximos no está bien identificado. Algunos autores lo atribuyen al intercambio entre el ozono estratosférico y troposférico que tiene lugar entre enero y junio (García *et al.*, 2005) a la contribución del transporte a largas distancias del ozono y su mayor tiempo de vida en invierno-primavera (García *et al.*, 2005).

Las partículas presentaron mayores niveles a principios y finales de año debido seguramente a la misma razón que para los NO_x (mayores emisiones y menor altura de la capa de mezcla). Sin embargo, las relaciones entre las diferentes fracciones granulométricas (PM_{2,5}/PM₁₀; PM₁/PM_{2,5}) (no representadas) no presentan ninguna evolución mensual cíclica.

Para el estudio de la evolución semanal (lunes-domingo) se han hecho gráficas *Box-Whisker* para los diferentes años (no se muestran debido a la gran cantidad de gráficos que se han generado) y se ha observado que los óxidos de nitrógeno y el CO presentan una disminución clara en las concentraciones durante los fines de semana. El SO₂ no presenta ninguna evolución semanal y el ozono presenta concentraciones un poco más elevadas durante los fines de semana, hecho que se ha observado en otros estudios y que se denomina efecto de “fin de semana” (Shan *et al.*, 2010; Teixeira *et al.*, 2009). Las hipótesis que se barajan para explicar este efecto son varias, entre las que se encuentran la disminución de la eliminación de ozono a través de su reacción con NO como resultado de la reducción de los niveles de NO_x debido a la reducción de las emisiones de tráfico (Teixeira *et al.*, 2009) o el incremento de la luz solar causada por la disminución en la concentración de los aerosoles (Jiménez *et al.*, 2005). Qin y sus colaboradores (Qin *et al.*, 2004) definieron tres tipos de lugares de acuerdo con la diferencia existente entre semana y fin de semana en el máximo de ozono diario (<10 µgm⁻³: no existe efecto fin de semana; 10-30 µgm⁻³: efecto fin de semana moderado; >30 µgm⁻³: efecto fin de semana intenso). Aplicando este criterio, el punto de muestreo no muestra efecto fin de semana para ozono ya que las diferencias entre las medias de los valores máximos de ozono es <3 µgm⁻³ para los diferentes años de muestreo. Este efecto es más notable en áreas muy contaminadas, en las que cambios en las emisiones tienen un efecto inmediato y detectable en la fotoquímica (Adame *et al.*, 2008).

En cuanto al material particulado, sólo se observa una ligera disminución para PM_{10} y no para las demás fracciones ($PM_{2.5}$ y PM_1) y un aumento para las relaciones entre las diferentes fracciones granulométricas ($PM_{2.5}/PM_{10}$; $PM_1/PM_{2.5}$; PM_1/PM_{10}) durante los fines de semana indicando una mayor resuspensión de partículas de mayor diámetro por acción del tráfico durante los días laborales.

A continuación se estudiará la evolución horaria de estos contaminantes a partir de los gráficos *Box-Whisker* durante los diferentes años (figura V.14), que están realizados a escala reducida porque importa únicamente el perfil.

Los óxidos de nitrógeno (NO y NO_2) presentan una distribución bimodal, en la que el primer período del día con concentraciones más elevadas se presenta de las 7:00 a las 13:00 horas, con máximos sobre las 10:00 y, el segundo, de las 19:00 a las 2:00 horas, con máximos sobre las 21:00 horas. Ambos máximos son consecuencia de la densidad del tráfico, y es por ello que se producen a las horas punta del día. El NO es la fracción de NO_x dominante en las emisiones desde vehículos (Pandey *et al.*, 2008) pero sus niveles máximos registrados son menores que los del NO_2 . El dióxido de nitrógeno es emitido directamente por los vehículos, especialmente los diésel (emisiones directas o “primarias”) (www.troposfera.org), pero también se produce en la atmósfera a partir del NO . El NO proveniente de las emisiones de tráfico reacciona con el ozono residual de la noche anterior a primeras horas de la mañana para producir NO_2 (contaminante secundario) (Adame *et al.*, 2008), y es por ello por lo que se registran menores niveles de concentración para el NO que para el NO_2 . Durante las horas diurnas el NO_2 se disocia fotoquímicamente de forma rápida para formar, de nuevo, O_3 (Geng *et al.*, 2008), disminuyendo sus niveles de concentración a medida que transcurre el día.

Pero además de estos máximos que siguen un perfil horario, hay otros valores más elevados que no se distribuyen en este perfil y que son debidos a otras fuentes de contaminación puntuales que se comentarán en apartados posteriores.

El dióxido de azufre no presenta ningún perfil horario, pero se observan concentraciones más elevadas durante las horas del día (2003 y 2004) y niveles mucho menores durante todo el año 2008, como se ha comentado en párrafos anteriores, debido a la disminución de emisiones de este contaminante en las instalaciones de combustión cercanas.

El CO (no se dispone de datos para el 2008) presenta un perfil muy similar a la de los NO_x , con dos períodos de mayor concentración, desde las 7:00 a las 13:00 horas y

desde las 18:00 a las 23:00 horas, hecho que confirma el tráfico como su principal fuente.

Los niveles de ozono tienden a seguir la variación de intensidad de la radiación solar, generándose los niveles de concentración más elevados durante el período de luz diurna. El ciclo diario de ozono muestra un comportamiento típico, aumentando la producción de éste, a partir de sus precursores, a medida que transcurre el día, al aumentar la radiación solar, con valores máximos que ocurren 2 o 3 horas después del mediodía. Por el contrario, los bajos niveles de concentración nocturnos se atribuyen a la eliminación “in-situ” de ozono por la conocida reacción entre O_3 y NO , y a la deposición seca sobre el suelo y la vegetación (Saavedra, 2010).

Los niveles de material particulado siguen mostrando el máximo correspondiente al tráfico matinal y al de las últimas horas del día, de forma paralela a los descritos por NO , NO_2 y CO . Las relaciones $PM_{2,5}/PM_{10}$ y $PM_1/PM_{2,5}$ se caracterizan por el predominio de valores elevados en las horas nocturnas que correspondería a la fracción fina con un mayor tiempo de residencia en la atmósfera. En las horas de máximo tráfico de la mañana estas relaciones disminuyen debido a la resuspensión de partículas de mayor diámetro por causa del tráfico y manteniéndose estos valores a lo largo de la tarde llegando a alcanzar mínimos en torno a las 15:00-16:00 horas y finalmente se incrementan de forma progresiva al caer la tarde (Viana, 2004).

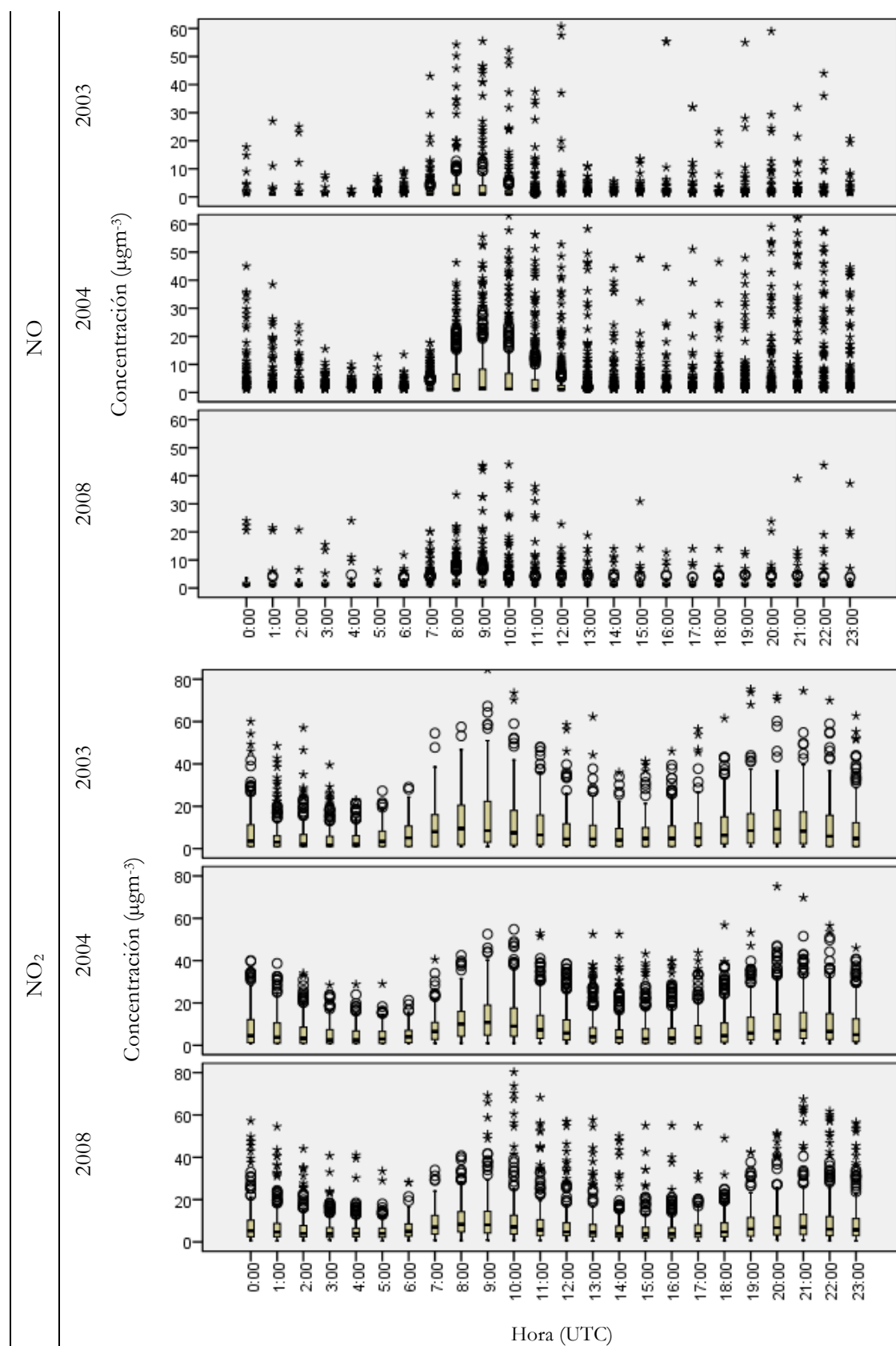


Figura V.14. Diagramas de *Box-Whisker* de la evolución horaria de gases, partículas y fracciones granulométricas para los diferentes años

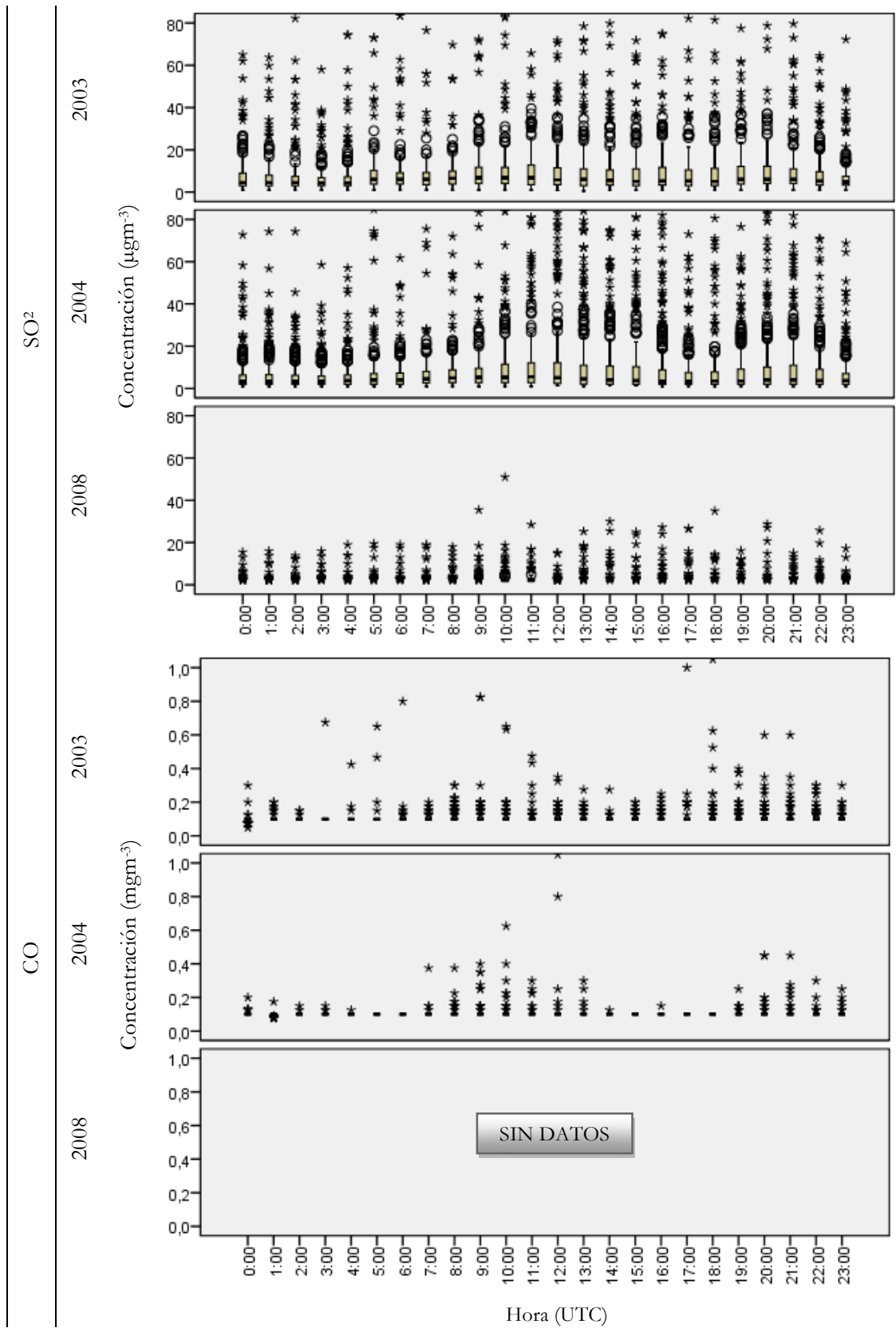


Figura V.14. Diagramas de *Box-Whisker* de la evolución horaria de gases, partículas y fracciones granulométricas para los diferentes años (continuación)

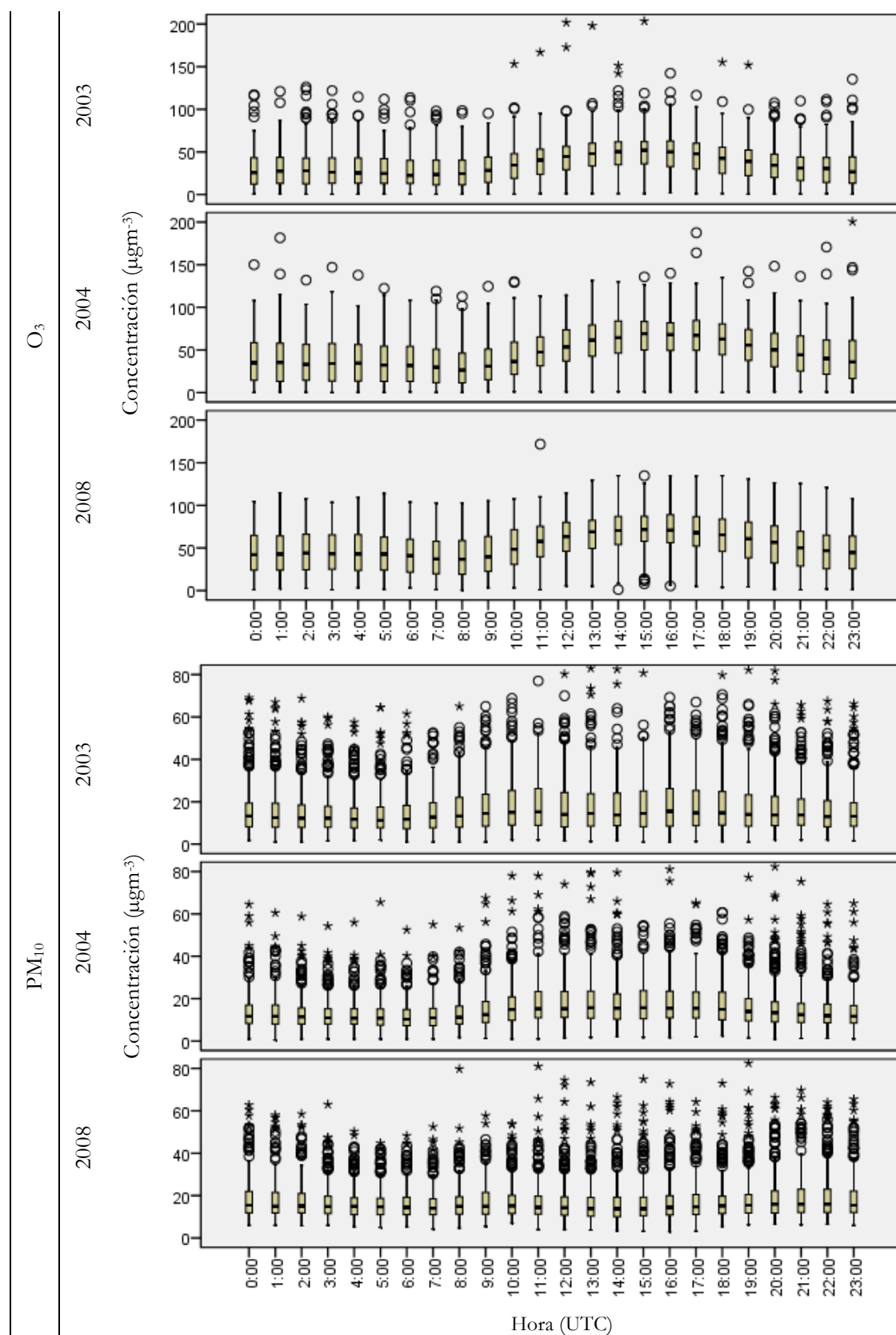


Figura V.14. Diagramas de *Box-Whisker* de la evolución horaria de gases, partículas y fracciones granulométricas para los diferentes años (continuación)

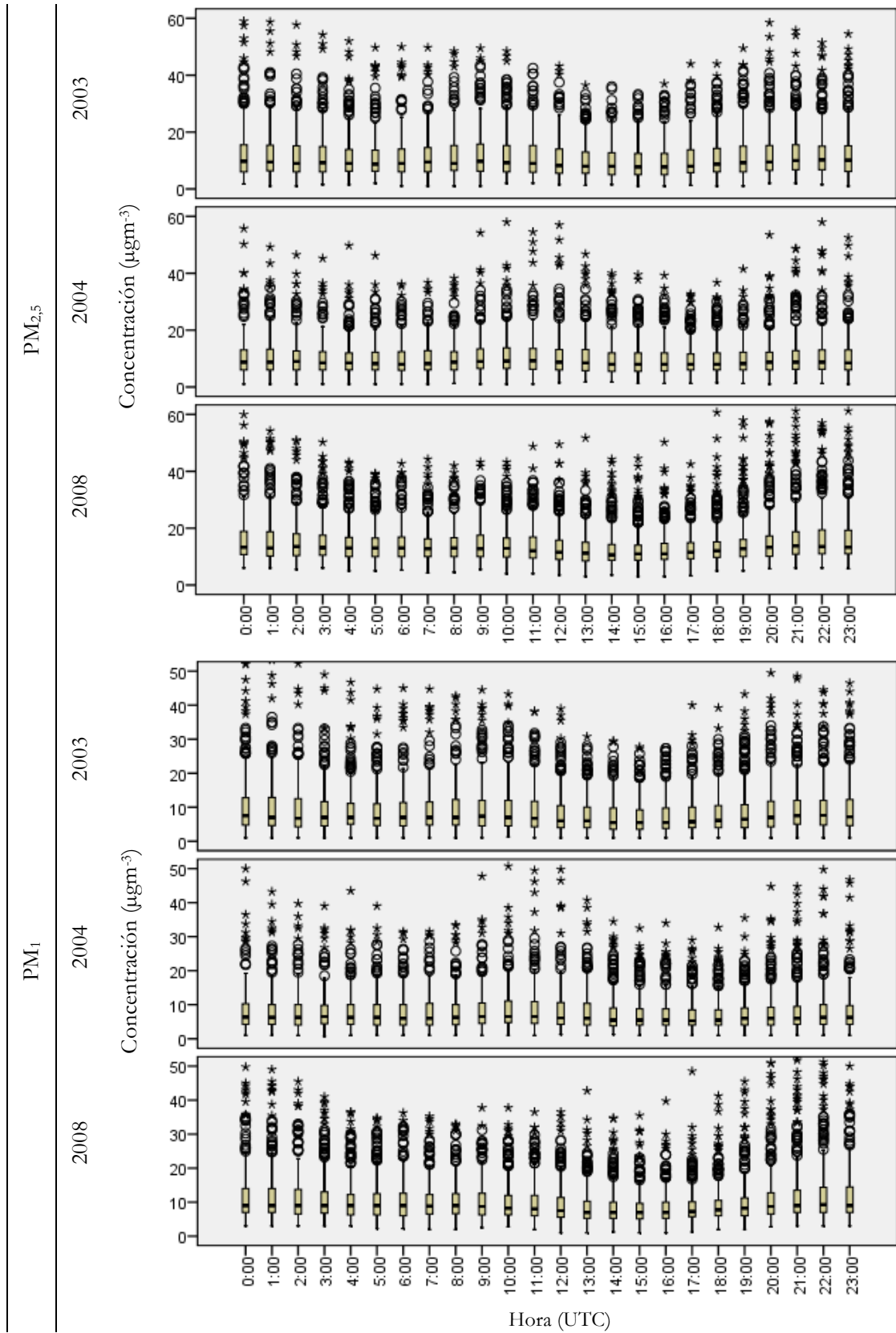


Figura V.14. Diagramas de *Box-Whisker* de la evolución horaria de gases, partículas y fracciones granulométricas para los diferentes años (continuación)

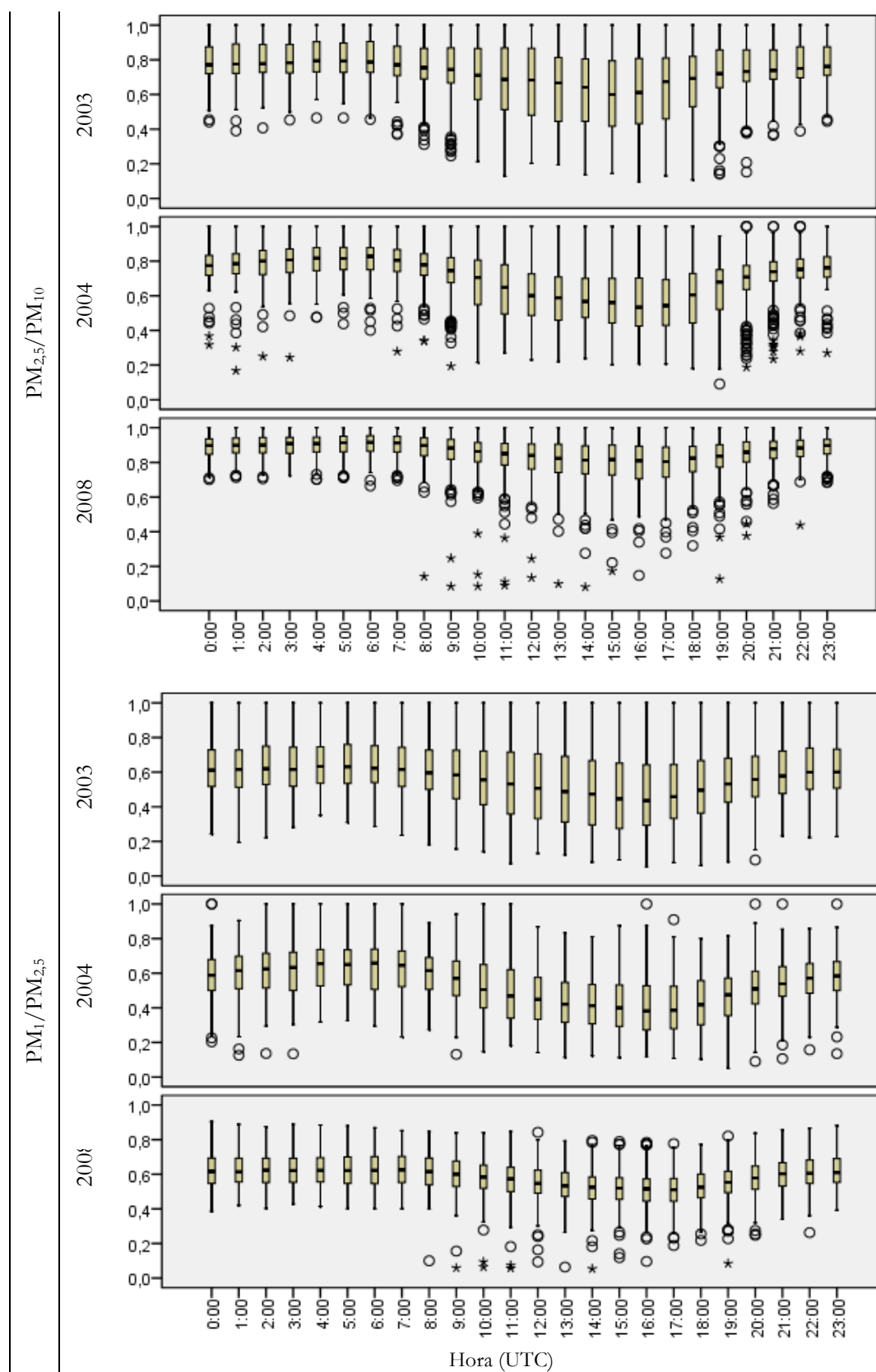


Figura V.14. Diagramas de *Box-Whisker* de la evolución horaria de gases, partículas y fracciones granulométricas para los diferentes años (continuación)

Cuando se combinan ambas evoluciones (semanal y horaria), mediante la realización de medias horarias se obtienen las gráficas de la figura V.15 que nos ofrecen un poco más de información en cuanto a la evolución horaria entre días laborales y fines de semana.

Como se había comentado anteriormente, los NO_x , el CO y el PM presentan concentraciones inferiores los fines de semana y el O_3 y las relaciones granulométricas aumentan con respecto a los días laborales.

Durante las primeras horas de la madrugada, los niveles de contaminantes son ligeramente superiores durante los días festivos, como consecuencia de la mayor intensidad media de vehículos en circulación (ver figura IV.5 del apartado IV.1, correspondiente a la zona de estudio del capítulo de metodología). A medida que comienza y transcurre el día, las diferencias de concentración para todos los contaminantes se hacen más grandes. Los máximos de concentración entre los días de semana y fin de semana se producen a las nueve de la mañana para el NO, NO_2 y el O_3 (5 , 9 y $5 \mu\text{gm}^{-3}$, respectivamente) y una hora más tarde para las PM_{10} y el CO ($4 \mu\text{gm}^{-3}$ y $0,01 \text{mgm}^{-3}$, respectivamente). A las 16:00 horas se presenta un segundo máximo para los niveles de concentración de las PM_{10} durante los días semanales con una diferencia de $4 \mu\text{gm}^{-3}$ con respecto a los fines de semana y mínimos para las diferentes relaciones granulométricas con unas diferencias de 0,1 unidades (superior durante los fines de semana). Las partículas de tamaño inferior a $2,5$ y $1 \mu\text{m}$ casi no presentan diferencias entre los días de semana y fines de semana.

El ozono presenta perfiles diferentes entre semana y fin de semana durante las primeras horas del día. Durante los días laborales hay un descenso de O_3 a primeras horas de la mañana (8:00) causado por la inyección de NO desde el tráfico que reacciona con el ozono para producir NO_2 (Geng *et al.*, 2008; Rodríguez y Guerra, 2001). Durante los fines de semana, no se llega a observar dicha reducción debido a los menores niveles de concentración de NO.

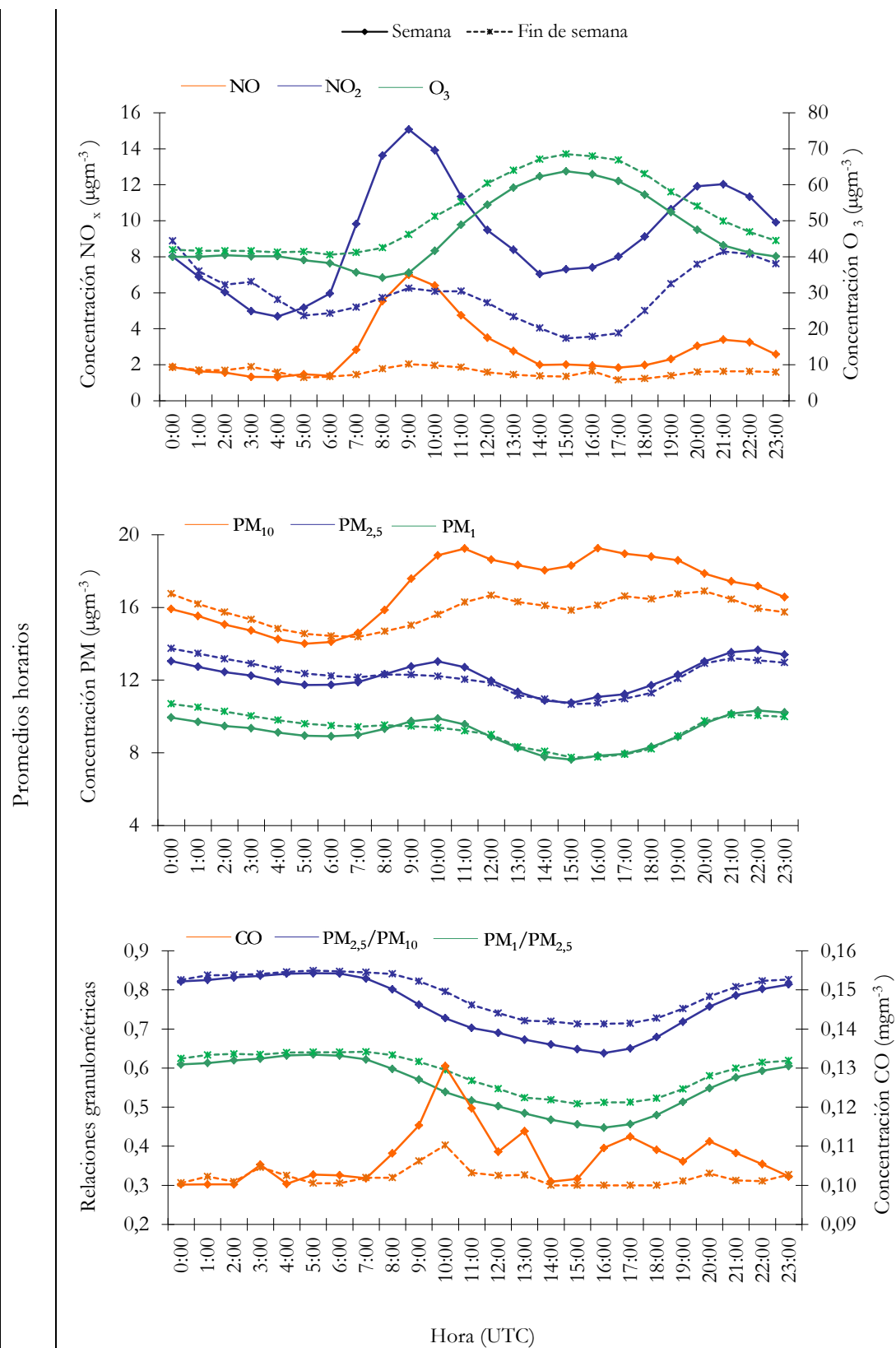


Figura V.15. Medias horarias de NO_x , O_3 , PM y sus fracciones granulométricas y CO durante los días de la semana y los fines de semana

V.3.2 FUENTES

En este apartado se van a estudiar las posibles fuentes de gases y partículas que impactan sobre el punto de muestreo, de forma muy generalizada, ya que se dedicará un apartado más adelante en el que también se estudiarán, más detalladamente, las fuentes de contaminación a partir de los datos de COV, gases y partículas en conjunto.

El patrón diario que siguen algunos contaminantes como NO_x, CO y PM, con elevadas concentraciones en las horas matinales y vespertinas que coinciden con la máxima afluencia de vehículos y las diferencias en los niveles de concentración entre los días de semana y fin de semana, ponen de manifiesto que el tráfico es una fuente muy importante de contaminantes en el punto de muestreo, alrededor del cual existen algunas calles y una carretera comarcal con bastante afluencia de tráfico en las horas punta principalmente.

Cuando se estudiaron los niveles de gases y partículas se comentó que los niveles máximos de contaminantes estaban muy alejados de las medias o medianas, y en los gráficos de *Box-Whisker* de evolución horaria se observaron que dichos valores de concentración no eran debidos al tráfico, por ser anormalmente más elevados y no seguir el patrón diario de emisiones vehiculares. Además, algunos de los contaminantes estudiados no provienen del tráfico ya que no presentan el perfil típico de mayor concentración en las horas de mayor intensidad de vehículos en circulación. Por lo que, aunque el tráfico es una de las fuentes de contaminantes, existen otras que estudiaremos a continuación.

Una de las fuentes fácilmente identificable debido al olor a humo que se aprecia, es la combustión a escala no industrial (pequeños fuegos en bosques u otros lugares cercanos al punto de muestreo). Se han identificado numerosos episodios de este tipo con diferente patrón en lo que se refiere a contaminantes identificados (que elevan sus niveles de concentración) y a los niveles de concentración de éstos.

En la figura V.16 se muestran dos gráficos correspondientes a los niveles de concentración de los distintos contaminantes durante tres días diferentes de episodios de combustión de biomasa, en los que se puede observar el aumento de las concentraciones de éstos.

La materia particulada es la que presenta mayores niveles de concentración durante dichos episodios, y casi todo el PM₁₀ está compuesto por la fracción más fina (PM₁). El CO y los NO_x también presentan un aumento en sus niveles de concentración durante los episodios de combustión pero no tan acusado como las partículas.

Los niveles de SO_2 se ven afectados durante el primer y último episodio y casi nada durante el segundo. Este contaminante se emite a partir de la combustión de combustibles fósiles que contengan azufre. En este caso, seguramente se emita como consecuencia de la combustión de materiales como neumáticos o algunos plásticos que contienen azufre o simplemente provienen de otra fuente diferente como la combustión industrial que se ha mezclado con la fuente de combustión de biomasa.

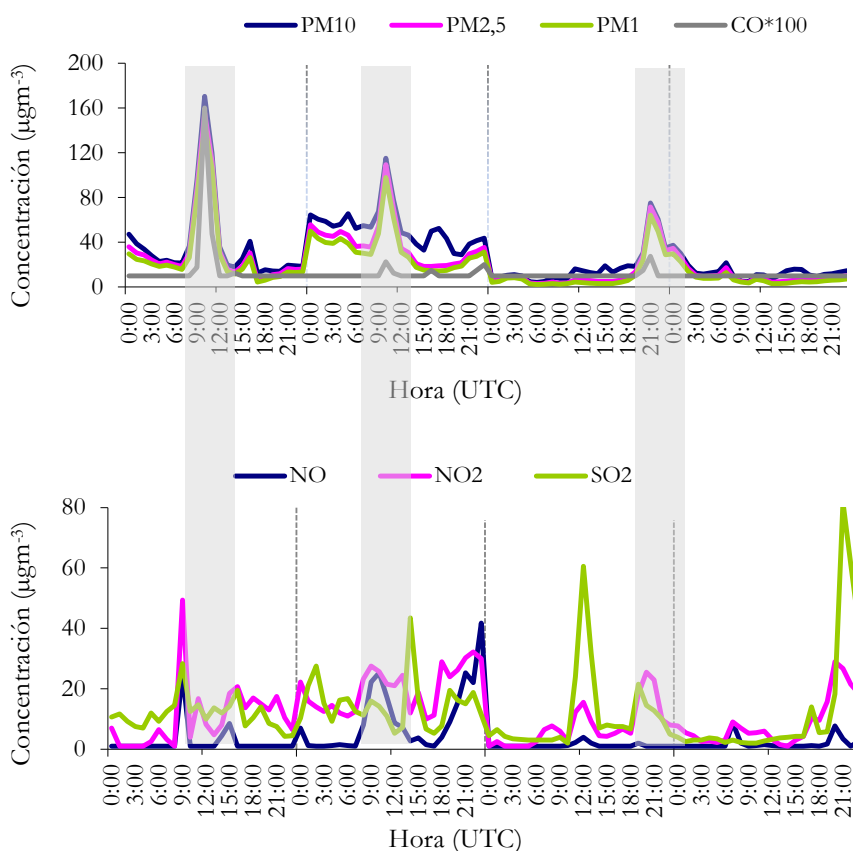


Figura V.16. Niveles de contaminantes debidos a episodios de combustión de biomasa (en gris)

Una vez identificados todos los posibles eventos de combustión se han eliminado los datos correspondientes a dichos episodios para evaluar otras fuentes, y se han representado los niveles de los contaminantes en rosas de los vientos para estudiar la posible influencia de actividades industriales en el punto de muestreo, aunque solamente se presentan dos de los contaminantes a modo de ejemplo (figura V.17).

Niveles de concentración elevados de gases y partículas provienen principalmente de las direcciones predominantes: N-NO y S-SE. Seguramente, en el caso del NO_2 y otros contaminantes no representados en la figura, los niveles de concentración más elevados sean debidos a la contribución de fuentes industriales de diferente naturaleza y

niveles más bajos pueden ser tanto de origen industrial como provenientes del tráfico. En la dirección N-NO se encuentra el entorno industrial de la ciudad de A Coruña, en el que se ubican multitud de industrias que pueden emitir dichos contaminantes, del sector S-SE proviene la brisa nocturna que puede arrastrar contaminantes emitidos a varios Km de distancia del punto de muestreo y en dirección NE se encuentra una instalación de combustión a varios Km de distancia.

Por todo ello (diferentes tipos de fuentes y elevadas concentraciones en las direcciones predominantes) no se puede identificar una única instalación industrial como emisora de los contaminantes medidos en el punto de muestreo, si no que una gran cantidad de actividades industriales, situadas en diferentes puntos, pueden influir en los niveles de éstos.

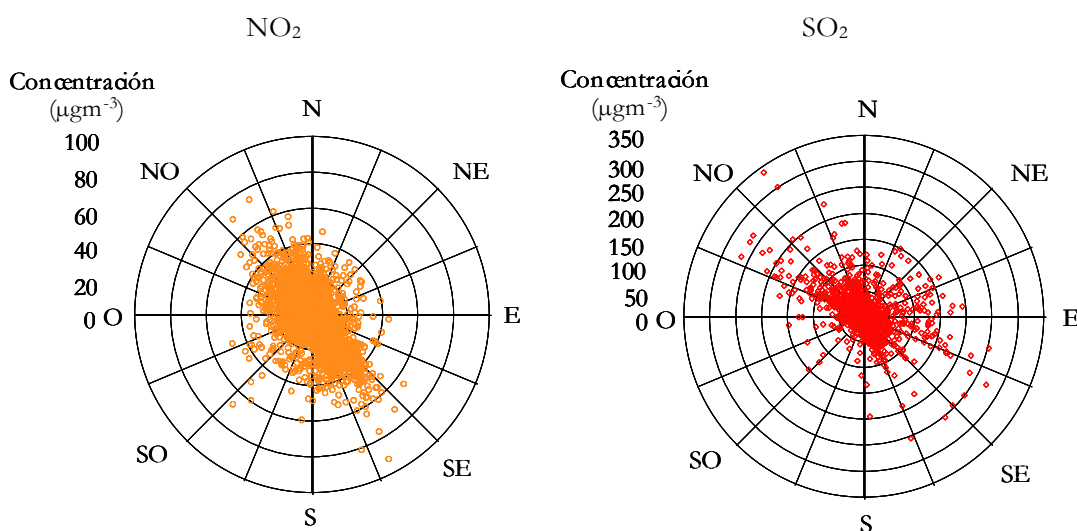


Figura V.17. Procedencia de NO₂ y SO₂ según las diferentes direcciones de viento

A continuación se va a describir un fenómeno natural que afecta a la concentración de material particulado, particularmente a la de PM₁₀, los episodios africanos, durante los cuales tiene lugar un aporte de masa de aire desde el continente africano. El norte de África está reconocido como la región que más polvo emite de todo el mundo (Engelstaedter *et al.*, 2006). Existen multitud de estudios en los que se detectan frecuentes intrusiones de aire con altas concentraciones de polvo atmosférico procedente del Sáhara y del Sahel, en España, Europa e incluso otros lugares del mundo (Coz *et al.*, 2009; Escudero *et al.*, 2007; Griffin *et al.*, 2007; Jiménez-Vélez *et al.*, 2009; Querol *et al.*, 2009; Viana *et al.*, 2002). Estos episodios, siempre que estén bien

justificados, podrán ser descontados del cómputo final de superaciones de los valores límite establecidos en la legislación.

Para corroborar la llegada de estas masas de aire al punto de muestreo se utilizan diferentes herramientas accesibles a través de internet: cálculo de retrotrayectorias, mapas de concentración de aerosoles e imágenes satélite, como se comentó en el apartado de instrumentación.

En la figura V.18 se muestra la gráfica de los niveles de material particulado durante un día de llegada de polvo africano y la retrotrayectoria y mapas NAAPS e ICOD/DREAM correspondientes a ese día.

La elevada concentración, principalmente de las partículas con tamaño menor a $10\ \mu\text{m}$, observada para el día 9 de marzo del 2004 es debida a la llegada de una masa de aire proveniente del norte de África tal y como se observa en la retrotrayectoria. Además, tanto el NAAPS como el ICOD/DREAM predecían una elevada carga de polvo para ese día, tal y como observa en la figura.

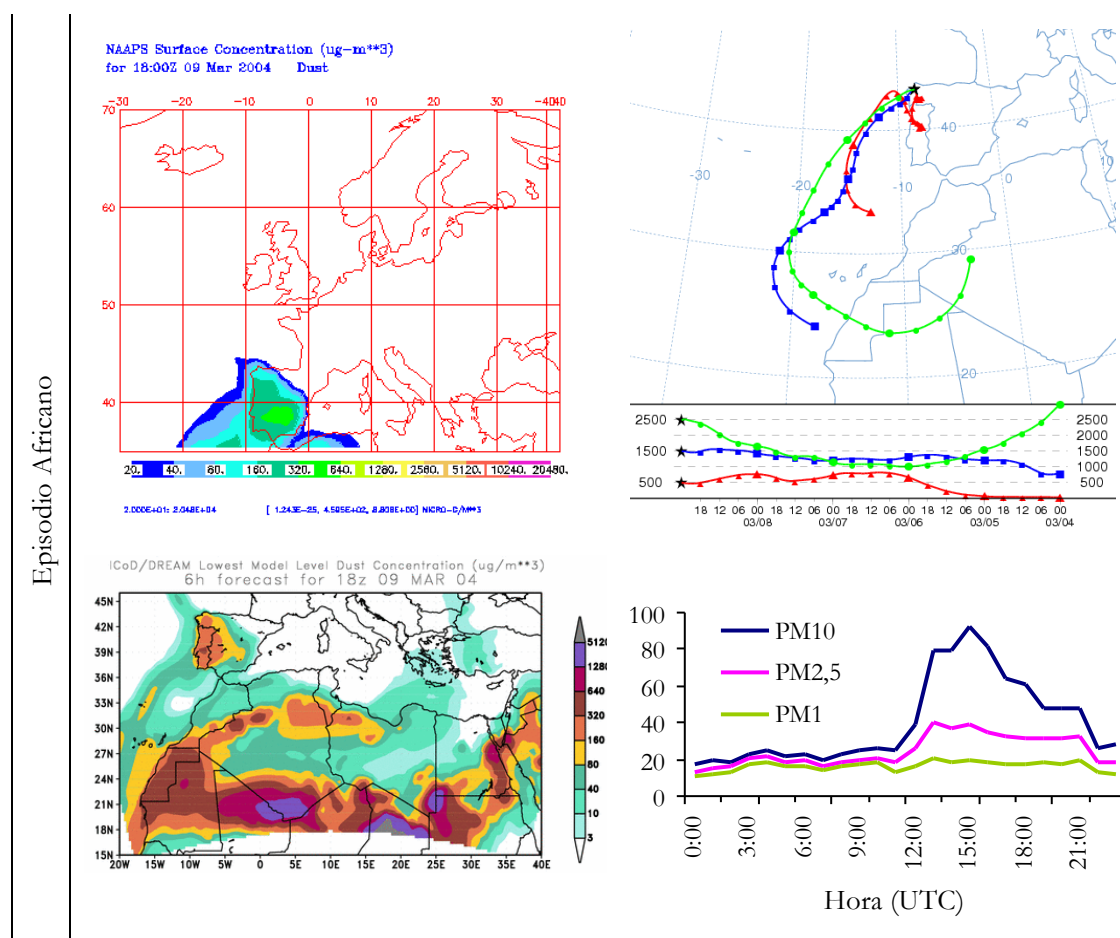


Figura V.18. Ejemplo de episodio Africano durante el 9 de marzo del 2004

Estos eventos suceden en diversas épocas del año, aunque con mayor frecuencia en los meses de enero a marzo y en verano. La Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental del Ministerio de Medio Ambiente (actual Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente), a través del Convenio de Colaboración con el CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) y AEMET¹, genera informes anuales para la justificación de cada uno de los episodios naturales (principalmente africanos) ocurridos a lo largo del año. En la página web www.calima.ws se muestran las tablas anuales con las fechas de los episodios que con alta probabilidad pueden haber afectado a los niveles de partículas registrados en superficie, a partir de las ejecuciones de los modelos de pronóstico analizados. Las concentraciones de material particulado de los días registrados en las tablas y que han afectado al noroeste peninsular se muestran en la figura V.19 para los años 2004 y 2008 (no existen tablas para el año 2003).

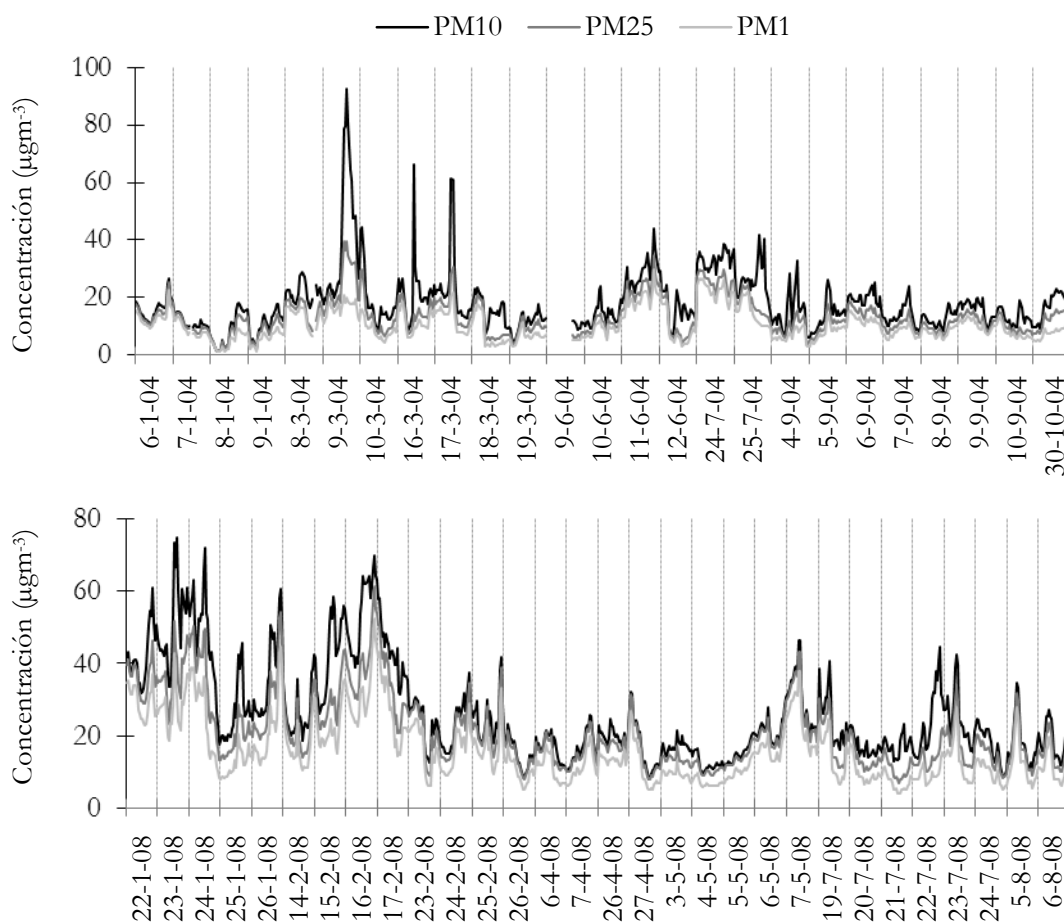


Figura V.19. Concentración de partículas para los días de ocurrencia de episodios de partículas africanas durante los años 2004 y 2008

V.3.3 CUMPLIMIENTO DE LA LEGISLACIÓN

La consecución de los principales objetivos, que se persiguen con el cuerpo legislativo sobre la calidad del aire, se concreta en el establecimiento de unos valores límite objetivo o umbrales de alerta, según los casos, basados en estudios sobre los efectos de la contaminación atmosférica en la salud humana, en la vegetación y en los ecosistemas.

Se han cuantificado las incertidumbres de las medias temporales calculadas ($u^2(C_T)$), tal y como se explicó en el capítulo de metodología.

En las tablas V.4-V.8 se recogen los niveles de concentración de los distintos contaminantes a lo largo de los tres años de muestreo y la incertidumbre del cálculo de la media correspondiente (\pm), según la norma UNE-ISO 11222, y se evalúa el cumplimiento, para cada uno de ellos, de los valores límite (con los márgenes de tolerancia aplicados) que les son de aplicación.

Tabla V.4 Valores legislados (VL), número de superaciones permitidas (Sp), valores obtenidos (VO) y número de superaciones obtenidas (So) para los NO_x (μgm^{-3})

	Valor límite anual para la protección de la salud humana (NO_2)			Valor límite horario para la protección de la salud humana (NO_2)		
	2003	2004	2008	2003	2004	2008
VL	54	52	44	270	260	220
Sp	18 horas/año					
VO	$9 \pm 3,0$	$8 \pm 3,2$	$8 \pm 3,2$			
So	0 /año					

Para la protección de la vegetación se fija el nivel crítico de NO_x en $30 \mu\text{gm}^{-3}$ como promedio anual. Los puntos de medición dirigidos a la protección de los ecosistemas naturales y de la vegetación deberán estar situados a una distancia superior a 20 Km de las aglomeraciones o a más de 5 Km de otras zonas edificadas, instalaciones industriales o carreteras. Y aunque el punto de muestreo no cumple estas características, no se sobrepasa en ninguno de los años dicho valor legislado (11, 12 y $10 \pm 3,2$; respectivamente para los diferentes años).

Tabla V.5. Valores legislados (VL), número de superaciones permitidas (Sp), valores obtenidos (VO) y número de superaciones obtenidas (So) para el SO₂ (µgm⁻³)

	Valor límite diario para la protección de la salud humana			Valor límite horario para la protección de la salud humana		
	2003	2004	2008	2003	2004	2008
VL	125	125	125	410	380	350
Sp	3 días/año			24 horas/año		
VO						
So	0/año			0/año		

Para el SO₂ también está legislado el nivel crítico para protección de la vegetación, que se fija en 20 µgm⁻³ como media desde el 1 de octubre hasta el 31 de marzo y que no se ve superado en ninguno de los años (10, 10 y 3 µgm⁻³ de promedio, respectivamente para los tres años) si no se tiene en cuenta la incertidumbre asociada a cada valor medio que es de $\pm 13,7$ µgm⁻³. Cabe explicar que todas las incertidumbres calculadas para el SO₂ son muy elevadas debido a la gran contribución que aporta la incertidumbre asociada a la concentración del patrón a la suma de incertidumbres.

Tabla V.6. Valores legislados (VL) y valores obtenidos (VO) para el CO (mgm⁻³)

	Valor límite octohorario máximo para la protección de la salud humana		
	2003	2004	2008
VL	14	12	10
VO	0,4±0,1	0,3±0,2	-

Tabla V.7. Valores legislados (VL), número de superaciones permitidas (Sp), valores obtenidos (VO) y número de superaciones obtenidas (So) para el O₃ (µgm⁻³ y µgm⁻³.h –AOT40–)

	Valor objetivo octohorario máximo para protección de la salud humana			Valor objetivo para la protección de la vegetación (AOT40)		
	2003	2004	2008	2003	2004	2008
VL	120	120	120	18.000	18.000	18.000
Sp	25 días/año					
VO	116, 123, 125 (±7,4)	117, 134, 142 (±7,9)	113, 116, 129, 132 (±7,3)	1.623	4.534	5.425
So	3/año 2003	3/año 2004	4/año 2008			

Tabla V.8. Valores legislados (VL), número de superaciones permitidas (Sp), valores obtenidos (VO) y número de superaciones obtenidas (So) para las PM₁₀ (µgm⁻³)

	Valor límite anual para la protección de la salud humana			Valor límite diario para la protección de la salud humana		
	2003	2004	2008	2003	2004	2008
VL	43,2	41,6	40	60	55	50
Sp	35 días/año					
VO	17	15	18	63		51, 55
So				1/año 2003	0/año 2004	2/año 2008

Los valores medios o máximos temporales obtenidos para los diferentes gases en el punto de muestreo han estado muy por debajo de los valores legislados y no se produjeron el número de superaciones permitidas. Por lo que las concentraciones de todos los contaminantes medidos en el IUMA no plantean problemas a la hora del cumplimiento de los valores límites actuales. Para las partículas, las superaciones alcanzadas estuvieron relacionadas con días de entrada de masas de aire procedentes del norte de África, por lo que se podría descontar la contribución del material particulado asociado a estos episodios norteafricanos del cómputo total y seguramente ya no hubiese superaciones del valor límite.

Además, en la legislación se incluyen los umbrales superior e inferior de evaluación que se utilizan para determinar de que forma se puede estudiar, medir y evaluar la calidad del aire de una zona de acuerdo a series históricas o determinados criterios en el tiempo. La superación de estos umbrales se determinará sobre la base de las concentraciones registradas durante los cinco años anteriores si se dispone de datos y se considerará que se ha superado un umbral de evaluación cuando, en el transcurso de esos cinco años, se haya superado el valor numérico del umbral durante al menos tres años distintos.

En las tablas V.9-V.15 se presentan los umbrales establecidos en la legislación y los valores obtenidos en este estudio.

Tabla V.9. Umbral superior de evaluación (UES) número de superaciones permitidas (Sp), valores obtenidos (VO) y número de superaciones obtenidas (So) para los NO_x (µgm⁻³)

	Valor límite anual para la protección de la salud humana (NO ₂)			Nivel crítico anual para la protección de los ecosistemas naturales (NO _x)			Valor límite horario para la protección de la salud humana (NO ₂)		
	2003	2004	2008	2003	2004	2008	2003	2004	2008
UES		32			24			140	
Sp								18 horas/año	
VO	9±3,0	8±3,2	8±3,2	9±3,1	8±3,2	8±3,2			
So								0/año	

Tabla V.10. Umbral inferior de evaluación (UEI), número de superaciones permitidas (Sp), valores obtenidos (VO) y número de superaciones obtenidas (So) para los NO_x (µgm⁻³)

	Valor límite anual para la protección de la salud humana (NO ₂)			Nivel crítico anual para la protección de los ecosistemas naturales (NO _x)			Valor límite horario para la protección de la salud humana (NO ₂)		
	2003	2004	2008	2003	2004	2008	2003	2004	2008
UEI		26			19,5			100	
Sp								18 horas/año	
VO	9±3,0	8±3,2	8±3,2	9±3,1	8±3,2	8±3,2			86±18,8
So							0/año 2003	0/año 2004	1/año 2008

Tabla V.11. Umbral superior de evaluación (UES), número de superaciones permitidas (Sp), valores obtenidos (VO) y número de superaciones obtenidas (So) para el SO₂ (µgm⁻³)

	Valor límite diario para la protección de la salud humana			Valor límite anual para la protección de la vegetación		
	2003	2004	2008	2003	2004	2008
UES		75			12	
Sp		3 días/año				
VO	74, 74, 78 (±14,6)	74, 88, 90 ± (15,6)		10±13,7	10±13,7	3±11,5
So	3/año 2003	3/año 2004	0/año 2008			

Tabla V.12. Umbral inferior de evaluación (UEI), número de superaciones permitidas (Sp), valores obtenidos (VO) y número de superaciones obtenidas (So) para el SO₂ (µgm⁻³)

	Valor límite diario para la protección de la salud humana			Valor límite anual para la protección de la vegetación		
	2003	2004	2008	2003	2004	2008
UEI	50			8		
Sp	3 días/año					
VO	38, 46, 74, 74, 78 (±14,6)	39-90 (±13,8)		10±13,7	10±13,7	3±11,5
So	5/año 2003	11/año 2004	0/año 2008			

Tabla V.13. Umbral superior e inferior de evaluación y valores obtenidos para el CO (mgm⁻³).

	Media octohoraria		
	2003	2004	2008
Umbral Evaluación Superior	7		
Valor obtenido	0,1±0,2	0,1±0,2	-
Umbral Evaluación Inferior	5		
Valor obtenido	0,1±0,2	0,1±0,2	-

Tabla V.14. Umbral superior de evaluación (UES), número de superaciones permitidas (Sp), valores obtenidos (VO) y número de superaciones obtenidas (So) para las partículas (µgm⁻³)

	Media de 24 horas PM ₁₀			Media anual PM ₁₀			Media anual PM _{2,5}		
	2003	2004	2008	2003	2004	2008	2003	2004	2008
UES	30		35	14		28		17	
Sp	7 días/año		35 días/año						
VO	31-63	31-53	36-55	17	15	18	12	10	15
So	35/año	16/año	10/año						

Tabla V.15. Umbral inferior de evaluación (UEI), número de superaciones permitidas (Sp), valores obtenidos (VO) y número de superaciones obtenidas (So) para las partículas (μgm^{-3})

	Media de 24 horas PM ₁₀			Media anual PM ₁₀			Media anual PM _{2,5}		
	2003	2004	2008	2003	2004	2008	2003	2004	2008
UES	20		25	10		20	12		
Sp	7 días/año		35 días/año						
VO	21-63	21-53	26-55	17	15	18	12	10	15
So	35/año	16/año	10/año						

Ninguno de los contaminantes ha sobrepasado los umbrales de información y alerta legislados, a excepción del ozono que ha visto superado el umbral de información durante 6 y 3 horas en los años 2003 y 2004 respectivamente.

Además, ninguno de los contaminantes gaseosos supera el umbral de evaluación superior, que es la concentración por encima de la cual es obligatorio proceder a mediciones fijas del contaminante. Solamente el SO_2 está en el límite de superaciones en los años 2003 y 2004, teniendo en cuenta las incertidumbres de medida asociadas.

Asimismo, las concentraciones de casi todos los gases contaminantes están por debajo del umbral de evaluación inferior, lo cual posibilita limitarse al empleo de técnicas de modelización o de estimación objetiva para valorar la calidad del aire en el punto de muestreo. El SO_2 supera el umbral inferior de evaluación para la protección de la salud humana durante los años 2003 y 2004 cuando se tiene en cuenta la incertidumbre asociada a las medias.

Para las partículas, sí se sobrepasan los umbrales de evaluación, tanto superior como inferior, durante los años 2003 y 2004 para PM_{10} y el UEI durante el 2008 para $\text{PM}_{2.5}$. La legislación indica que las superaciones de los umbrales superior e inferior de evaluación se determinarán en relación con las concentraciones medidas durante los cinco años anteriores, cuando se disponga de datos suficientes. Un umbral de evaluación se considerará superado si se ha superado durante al menos tres de esos cinco años anteriores. Pero en caso de que no se disponga de datos relativos a un período inferior a cinco años (como ocurre en este estudio), los Estados miembros podrán combinar, con el fin de determinar las superaciones de los umbrales superior e inferior de evaluación, los datos de las campañas de medición de corta duración durante el período del año y en lugares en los que la probabilidad de obtener los niveles más

elevados de contaminación sea mayor con los resultados de los inventarios de emisiones y las modelizaciones (de los que no disponemos en este estudio).

V.4 CONCLUSIONES

Se han estudiado los parámetros meteorológicos y los niveles y evoluciones de contaminantes gaseosos (NO_x , SO_2 , CO , O_3) y material particulado a partir las medias horarias correspondientes al muestreo ininterrumpido durante esos años.

La temperatura y radiación solar presentaron máximos en primavera y verano y menores valores en otoño-invierno. La humedad relativa presenta un perfil contrario. Destacan como meses más lluviosos: enero, abril, noviembre y diciembre, siendo enero del 2003 el mes con precipitación media más elevada. Tanto la temperatura media anual como la precipitación anual acumulada están dentro de los valores climatológicos normales.

Las direcciones predominantes fueron S-SE y N-NO, pero con variabilidad según las diferentes estaciones del año, presentando máximas frecuencias del sector S-SE en otoño e invierno y N-NO y S-SE en primavera y verano. El viento sopló con mayor velocidad de los sectores de dirección predominante.

El ozono sigue una tendencia anual al alza, mientras que el dióxido de azufre vio su concentración disminuida con el paso de los años. Los demás contaminantes mostraron niveles menores en el año 2004 y valores muy similares en los años 2003 y 2008.

La reducción paulatina de contaminantes en el sector industrial de las instalaciones de combustión debido a las medidas adoptadas dentro del Plan Nacional de Reducción de Emisiones en el año 2004, condujo a la alentadora reducción del SO_2 en el punto de muestreo.

En cuanto a evolución estacional, los óxidos de nitrógeno y las partículas muestran máximos en el período invernal atribuibles a condiciones de dispersión reducida en esa época del año, uso de calefacciones y emisiones de vehículos. Por el contrario, las máximas concentraciones para el ozono se observan en el periodo abril-mayo. El SO_2 y el CO no presentan un perfil estacional.

El comportamiento diario de los NO_x , CO y partículas presenta dos máximos, uno por las mañanas y otro a última hora de la tarde, que son debidos a la densidad de tráfico, siendo el parque automotor una de las principales fuentes de contaminantes. Otro origen de estos contaminantes es la actividad industrial que se encuentra dispersa

en diferentes direcciones. El ozono presenta el ciclo diario típico con valores máximos dos o tres horas después del mediodía, cuando la radiación solar es máxima.

En cuanto al cumplimiento de la legislación, las mediciones realizadas muestran que los niveles de gases y partículas se encuentran por debajo de los límites establecidos en la normativa.

V.5 BIBLIOGRAFÍA

- Adame José A., Lozano Antonio, Bolívar Juan P., de la Morena Benito A., Contreras Juan and Godoy Francisca. Behavior, distribution and variability of surface ozone at an arid region in the south of Iberian peninsula (Seville, Spain). *Chemosphere*, 70 (2008) 841-849.
- Ahammed Y. Nazeer, Reddy R.R., Gopal K. Rama, Narasimhulu K., Basha D. Baba, Reddy L. Siva Sankara and Rao T.V.S. Seasonal variation of the surface ozone and its precursor gases during 2001-2003, measured at Anantapur (14.62°N), a semi-arid site in India. *Atmospheric Research*, 80 (2006) 151-164.
- Azorín Molina César. Estimación de la ocurrencia de la brisa marina en Alicante. El clima entre el mar y la montaña. 4º Congreso de la Asociación Española de Climatología. *Publicaciones de la Asociación Española de Climatología*, (2004) 19-30.
- Carvalho A., Monteiro A., Ribeiro I., Tchepel O., Miranda A.I., Borrego C., Saavedra S., Souto J.A. and Casares J.J. High ozone levels in the northeast of Portugal: Analysis and characterization. *Atmospheric Environment*, 44 (2010) 1020-1031.
- Coz Esther, Gómez-Moreno Francisco J., Pujadas Manuel, Casuccio Gary S., Lersch Traci L. and Artñano Begoña. Individual particle characteristics of North African dust under different long-range transport scenarios. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 1850-1863.
- Engelstaedter Sebastian, Tegen Ina and Washington Richard. North African dust emissions and transport. *Earth-Science Reviews*, 79 (2006) 73-100.
- Escudero M., Querol X., Pey J., Alastuey A., Pérez N., Ferreira F., Alonso S., Rodríguez S. and Cuevas E. A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks. *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 5516-5524.
- Ferraz M.C.M. Alvim, Sousa S.I.V., Pereira M.C. and Martins F.G. Contribution of antropogenic pollutants to the increase of tropospheric ozone levels in the Oporto Metropolitan Area, Portugal since the 19th century. *Environment Pollution*, 140 (2006) 516-524.
- García M.A., Sánchez M.L., Pérez I.A. and de Torre B. Ground level ozone concentrations at a rural location in northern Spain. *Science of the Total Environment*, 348 (2005) 135-150.
- Geng Fuhai, Tie Xuexi, Jianmin Xu, Zhou Guangqiang, Peng Li, Gao Wei, Tang Xu and Zhao Chunsheng. Characterizations of ozone, NO_x and VOCs measured in Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 6873-6883.
- Gimeno L., Hernández E., Rúa A., García R. and Martín I. Surface ozone in Spain. *Chemosphere*, 38 (1999) 3061-3074.
- Griffin Dale W., Kubilay Nilgün, Koçak Mustafa, Gray Mike A., Borden Timothy C. and Shinn Eugene A. Airborne desert dust and aeromicrobiology over the Turkish Mediterranean coastline. *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 4050-4062.

- Jiménez-Vélez Braulio, Detrés Yasmín, Armstrong Roy A. and Gioda Adriana. Characterization of African Dust (PM_{2.5}) across the Atlantic Ocean during AEROSE 2004. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 2659-2664.
- Jiménez Pedro, Parra René, Gassó Santiago and Baldasano José M. Modeling the ozone weekend effect in very complex terrains: a case study in the Northeastern Iberian Peninsula. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 429-444.
- Pandey Sudhir-Khmer, Kim Ki-Hyun, Cheng Soo-Yeoun, Cho S.-J., Kim M.-Y. and Shon Zang-Ho. Long-term study of NO_x behavior at urban roadside and background locations in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 607-622.
- Pires J.C.M., Sousa S.I.V., Pereira M.C., Alvim-Ferraz M.C.M. and Martins F.G. Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis-Part I: SO₂ and PM₁₀. *Atmospheric Environment*, 42 (2008a) 1249-1260.
- Pires J.C.M., Sousa S.I.V., Pereira M.C., Alvim-Ferraz M.C.M. and Martins F.G. Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis-Part II: CO, NO₂ and O₃. *Atmospheric Environment*, 42 (2008b) 1261-1274.
- PRTR-España. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. <http://www.prtr-es.es> (última consulta realizada en diciembre del 2010).
- Qin Y., Tonnesen G. S. and Wang Z. Weekend/weekday differences of ozone, NO_x, CO, VOCs, PM₁₀ and the light scatter during ozone season in southern California. *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 3069-3087.
- Querol X., Pey J., Pandolfi M., Alastuey A., Cusack M., Pérez N., Moreno T., Viana M., Mihalopoulos N., Kallos G. and Kleanthous S. African dust contributions to mean ambient PM₁₀ mass-levels across the Mediterranean Basin. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 4266-4277.
- Real Decreto 227/2006 de 24 de febrero, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos. *Boletín Oficial del Estado*, 48, 7776-7781.
- Rodríguez Sergio and Guerra Juan-Carlos. Monitoring of ozone in a marine environment in Tenerife (Canary Islands). *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 1829-1841.
- Saavedra-Vázquez Santiago. Caracterización de episodios de ozono troposférico en Galicia mediante la aplicación de distintas técnicas de simulación e interpretación de datos de campo. Tesis doctoral. Mayo, 2011.
- Shan Wenpo, Zhang Jianda, Huang Zhixin and You Lina. Characterizations of ozone and related compounds under the influence of maritime and continental winds at a coastal site in the Yangtze Delta, nearby Shanghai. *Atmospheric Research*, 97 (2010) 26-34.
- Sotelo M. Felipe, Gustems L., Hernández I., Terrado M. and Tauler R. Investigation of geographical and temporal distribution of tropospheric ozone in Catalonia (North-East Spain) during the period 2000-2004 using multivariate data analysis methods. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 7421-7436.
- Sun Yang, Wang Lili, Zhang Deqiang, Quan Liu and Jinyuan Xin. In situ measurements of NO, NO₂, NO_y, and O₃ in Dinghushan (112°E, 23°N), China during autumn 2008. *Atmospheric Environment*, 44 (2010) 2079-2088.
- Teixeira Calesso Elba, Santana Ramos de Eduardo, Wiegand Flavio and Fachel Jandyra. Measurement of surface ozone and its precursors in an urban area in South Brazil. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 2213-2220.

Troposfera. www.troposfera.org (última consulta realizada en mayo de 2012).

Viana M., Querol X., Alastuey A., Cuevas E. and Rodríguez S. Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network. *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 5861-5875.

Viana Rodríguez María del Mar. Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona (2004).

Xunta de Galicia. Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible, Dirección Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental. Informe climatolóxico ano 2008. www.meteogalicia.es (consultada 17 diciembre 2010), (2008a)

Xunta de Galicia Consellería de Medio Ambiente e Desenvolvemento Sostible, Dirección Xeral de Calidade e Avaliación Ambiental. Informe climatolóxico mes de febreiro 2008. www.meteogalicia.es (consultada 17 diciembre 2010), (2008b)

Zheng Junyu, Zhong Liuju, Wang Tao, Louie Peter K.K. and Li Zhicheng. Ground-level in the Pearl River Delta Region: Analysis of data from a recently established regional air quality monitoring network. *Atmospheric Environment*, 44 (2010) 814-823.

CAPÍTULO VI. RESULTADOS

Se realiza un estudio de los niveles interanuales y anuales de COV, gases y partículas. Se analizan sus evoluciones, las relaciones con las variables meteorológicas y las correlaciones entre ellos. Se estudian las relaciones entre COV y la química atmosférica y se identifican las principales fuentes de estos contaminantes.

ÍNDICE

VI.1 INTRODUCCIÓN.....	203
VI.2 ESTUDIO INTERANUAL DE COV, GASES Y PARTÍCULAS.....	204
VI.2.1 DESCRIPTIVA INTERANUAL DE COV AGRUPADOS POR FAMILIAS.....	204
VI.2.2 DESCRIPTIVA INTERANUAL DE GASES Y PARTÍCULAS.....	208
VI.3 ESTUDIO Y EVOLUCIÓN ANUAL DE COV, GASES Y PARTÍCULAS.....	211
VI.3.1 DESCRIPTIVA ANUAL DE LAS DIFERENTES FAMILIAS DE COV.....	211
VI.3.2 DESCRIPTIVA ANUAL DE COV.....	215
VI.3.3 DESCRIPTIVA ANUAL DE GASES Y PARTÍCULAS.....	226
VI.4 EVOLUCIÓN ESTACIONAL Y MENSUAL DE COV, GASES Y PM.....	228
VI.5 EVOLUCIÓN SEMANAL DE COV, GASES Y PARTÍCULAS.....	233
VI.6 EVOLUCIÓN HORARIA DE COV, GASES Y PARTÍCULAS.....	236
VI.7 RELACIONES ENTRE LOS CONTAMINANTES Y LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS.....	238
VI.7.1 TEMPERATURA Y HUMEDAD RELATIVA.....	239
VI.7.2 RADIACIÓN SOLAR.....	242
VI.7.3 DIRECCIÓN Y VELOCIDAD DEL VIENTO.....	243
VI.8 CORRELACIONES.....	250
VI.9 RELACIONES ENTRE COV.....	257
VI.10 QUÍMICA ATMOSFÉRICA Y REACTIVIDAD.....	263
VI.11 IDENTIFICACIÓN DE FUENTES. ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO.....	266
VI.11.1 FUENTES DE COV EN EL PUNTO DE MUESTREO.....	267
VI.11.1.1 Combustión de biomasa.....	267
VI.11.1.2 Evaporación de combustibles.....	280
VI.11.1.3 Combustión industrial.....	284
VI.11.2 ANÁLISIS FACTORIAL.....	287
VI.12 CONCLUSIONES.....	302
VI.13 BIBLIOGRAFÍA.....	303

VI.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo, que es el más extenso de la memoria, se estudian conjuntamente los datos obtenidos del muestreo de COV, así como de los gases y partículas muestreados durante el mismo período.

Se analizan las diferentes evoluciones, comenzando por la interanual, para continuar con la anual, mensual, semanal y por último, la evolución horaria. Dado que las variables meteorológicas pueden influir muy notablemente en los niveles de concentración de los contaminantes, las relaciones entre ambos se estudiarán en un apartado diferente. Todos estos estudios se abordarán en seis apartados diferentes del presente capítulo (VI.2-VI.7).

El apartado VI.8 se dedicará al estudio de las correlaciones existentes entre los COV, y entre éstos y los diferentes gases y partículas, así como entre ellos y las variables meteorológicas.

A continuación, y dado que los COV son importantes precursores de la formación de ozono, en dos apartados diferentes se tratará de examinar lo referente a la química atmosférica y reactividad (VI.9 Relaciones entre los COV y VI.10 Química atmosférica). En primer lugar se estudian algunas relaciones entre COV para investigar cómo llegan las masas de aire al punto de muestreo, si son recién emitidas o si han sufrido reacciones fotoquímicas. A continuación, en un apartado diferente, se estudia la influencia que cada COV tiene en la formación de ozono, mediante el uso de dos escalas diferentes con el cometido de poder comparar los resultados obtenidos entre ambas y conocer el potencial formador de ozono fotoquímico del área objeto de estudio.

Se incluye un apartado (VI.11.1 Fuentes de COV en el punto de muestreo) que se aborda con investigaciones realizadas sobre algunas fuentes de estos contaminantes y finalmente se hará un tratamiento estadístico con los datos para poder determinar todas las fuentes que afectan al punto de muestreo y a los niveles de contaminantes medidos, así como posibles relaciones entre ellos (VI.11.2 Análisis factorial).

VI.2 ESTUDIO INTERANUAL DE COV, GASES Y PARTÍCULAS

En este apartado se realiza una exposición de diferentes estadísticos calculados para las diferentes familias de COV y para los diferentes gases y partículas.

VI.2.1 DESCRIPTIVA INTERANUAL DE COV AGRUPADOS POR FAMILIAS

Las muestras de COV estudiadas en este trabajo comprenden un total de 3.862, distribuidas a lo largo de tres años diferentes: 2003, 2004 y 2008.

Para la expresión de los primeros resultados, los COV cuantificados se agruparon en familias de acuerdo con su estructura química. En total se cuantificaron un total de 35 COV que incluyen 13 alcanos (etano, propano, i-butano, n-butano, i-pentano, n-pentano, 2MPE, 3MPE, hexano, ciclohexano, 2,2,4-TMP, heptano y octano), 10 alquenos (eteno, propeno, t2-buteno, 1-buteno, isobuteno, c2-buteno, 1,3-butadieno, t2-penteno, 1-penteno y c2-penteno), 2 alquinos (etino y propino), 9 aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, m+p-xilenos, o-xileno, 135TMB, 124TMB y 123TMB) y un isoprenoide (isopreno). El isopreno (2-metil-1,3-butadieno), a pesar de ser un alqueno, no se agrupó en esa familia debido a que su principal fuente de emisión no es antropogénica, sino biogénica. Por tanto, se toma como único integrante de una familia diferente que se denotará por su nombre (o en algunos casos como biogénico).

La tabla VI.1 recoge el resumen estadístico para los tres años de muestreo en conjunto (interanual). Se han calculado el máximo, mínimo, media, mediana, número de datos y coeficientes de asimetría y curtosis para el sumatorio de todos los compuestos (Σ COV), así como para cada una de las familias de los que forman parte.

Hay que puntualizar que debido a que el sistema de medida de COV es un equipo *on-line*, que mide la concentración de éstos en tiempo real, no es posible la dilución de muestras para las que algunos compuestos sobrepasasen el nivel más elevado para el cual se sabe que existe una relación lineal entre la señal y la concentración. Se optó por tomar dichos niveles de concentración como válidos pero siempre teniendo presente que pueden variar un poco. El COV para el cual se sobrepasó dicho nivel en mayor número de muestras fue el propano, en un 10% de las muestras, a continuación los pentanos (5%), el tolueno (3%), el 3MPE y el eteno en un 2% de las muestras y el 2MPE, el hexano y el etino en el 1% de las muestras.

Los sumatorios se han calculado únicamente para los niveles de concentración que estuviesen por encima del límite de cuantificación. Los alcanos de cadena más corta (etano-pentanos), el propeno, el isobuteno y algunos aromáticos (benceno, tolueno y

m+p-xilenos) presentaron niveles de concentración por encima del LC en más del 95% de las muestras. El hexano, el eteno, el t2-buteno, el 1,3-butadieno y el etino estuvieron presentes entre el 85 y el 95% de las muestras. El resto de compuestos con niveles de concentración superiores al LC en menos del 80% de las muestras fueron seis alcanos: 2MPE (73%), 3MPE (69%), ciclohexano (48%), 2,2,4-trimetilpentano (7%), heptano (657%) y octano (18%); cinco alquenos: 1-buteno (42%), c2-buteno (48%), t2-penteno (34%), 1-penteno (36%) y c2-penteno(42%); el propino (23%); cinco aromáticos: etilbenceno (77%), o-xileno (75%), 1,3,5-TMB (39%), 1,2,4-TMB (71%) y 1,2,3-TMB (54%) y el isopreno (49%).

TablaVI.1. Máximo, mínimo, media, mediana, número de datos (N) y coeficientes de asimetría y curtosis para el sumatorio de COV y de cada una de las familias de compuestos

		Sumatorio (Σ) en ppbv					
		COV	Alcanos	Alquenos	Alquinos	Aromáticos	Isopreno
Interanual	Máximo	251	150	82,6	13,8	48,7	3,43
	Mínimo	0,810	0,461	0,0414	0,0255	0,0274	0,0155
	Media	11,3	6,74	1,71	0,630	2,19	0,103
	Mediana	7,52	4,69	1,00	0,423	1,17	0,0550
	N	3823	3823	3823	3470	3816	2265
	Coef. asimetría	4,7	5,5	15,2	6,1	3,7	8,4
	Curtosis	62	79	381	73	22	122

El promedio de la suma de los COV (Σ COV) durante todo el período de muestreo fue de 11,3 ppbv. Los alcanos fueron la familia de compuestos que más contribuyó a dicha media interanual (59%), a continuación fueron los alquenos y los aromáticos (15 y 19%, respectivamente), seguidos de los alquinos (6%) y en menor porcentaje el isopreno (1%) (figura VI.1).

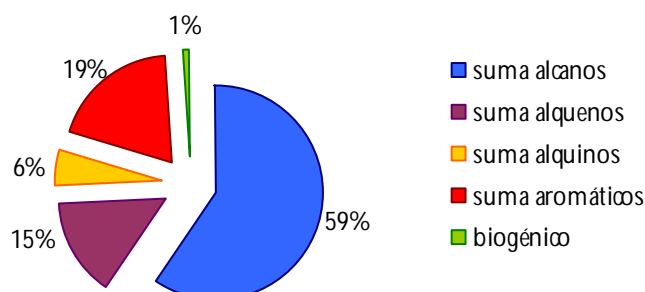


Figura VI.1. Contribución de cada una de las familias a la media del sumatorio de COV

Este orden de contribución podría pensarse que sea debido a que el número de integrantes de cada una de las familias sigue ese mismo orden (los alcanos cuantificados son 13, los alquenos 10, 9 aromáticos, 2 alquinos, y el isopreno) pero si se representa la contribución de los compuestos individuales mayoritarios (atendiendo a la concentración media) se observa que es muy similar a la contribución por familias. Solamente el etano y el propano contribuyen individualmente a la suma de COV en un 15 y 17 % respectivamente (como promedio de la contribución en cada muestra). Así, el diagrama circular de la figura VI.1 estaría prácticamente cubierto con las contribuciones de los diez compuestos mayoritarios, atendiendo al promedio interanual: los alcanos mayoritarios contribuyen en un 46% a la suma de COV (frente al 59% total), los alquenos en un 10% (frente al 15% total), los aromáticos en un 12% (frente al 19% total) y los alquinos contribuyen en el 5% (frente al 6% total).

La elevación de las medias por encima de las medianas indica que las concentraciones están desviadas hacia la parte superior del rango. Así, las concentraciones (expresadas en ppbv) con valores mayores que la mediana se extienden en un amplio rango: 7,52-251 (Σ COV); 4,69-150 (Σ alcanos); 1,00-82,6 (Σ alquenos); 0,404-13,8 (Σ alquinos); 1,17-48,7 (Σ aromáticos); 0,0550-3,43 (isopreno), mientras que las concentraciones que han dado niveles por debajo de la mediana se concentran en pocos valores: 0,810-7,52 (Σ COV); 0,461-4,69 (Σ alcanos); 0,0414-1,00 (Σ alquenos); 0,0257-0,404 (Σ alquinos); 0,0274-1,17 (Σ aromáticos); 0,0155-0,0550 (isopreno).

La distribución de datos para cada una de las familias se puede ver en forma de histogramas en la figura VI.2, en los que se representan las concentraciones en el eje de abscisas y el número de veces que aparecen las concentraciones en el eje de ordenadas. Los rangos de clase se han hecho tomando cada concentración máxima y dividiéndola en 1000 partes, así los intervalos de concentraciones son los siguientes: 0,25 (Σ COV), 0,15 (suma de alcanos), 0,08 (suma de alquenos), 0,014 (suma de alquinos), 0,05 (suma de aromáticos) y 0,003 (isopreno). Los rangos de concentraciones con la máxima frecuencia de aparición (modas) fueron: 4,00-4,25 (Σ COV), 2,55-2,70 (suma de alcanos), 0,56-0,64 (suma de alquenos), 0,286-0,300 (suma de alquinos), 0,15-0,20 (suma de aromáticos) y 0,027-0,030 (isopreno).

Todas las distribuciones de los niveles de concentración son asimétricas, con una cola extensa hacia la derecha como se ha visto en los amplios rangos existentes por encima de las medianas y leptocúrticas, con gran concentración de valores en torno a la moda.

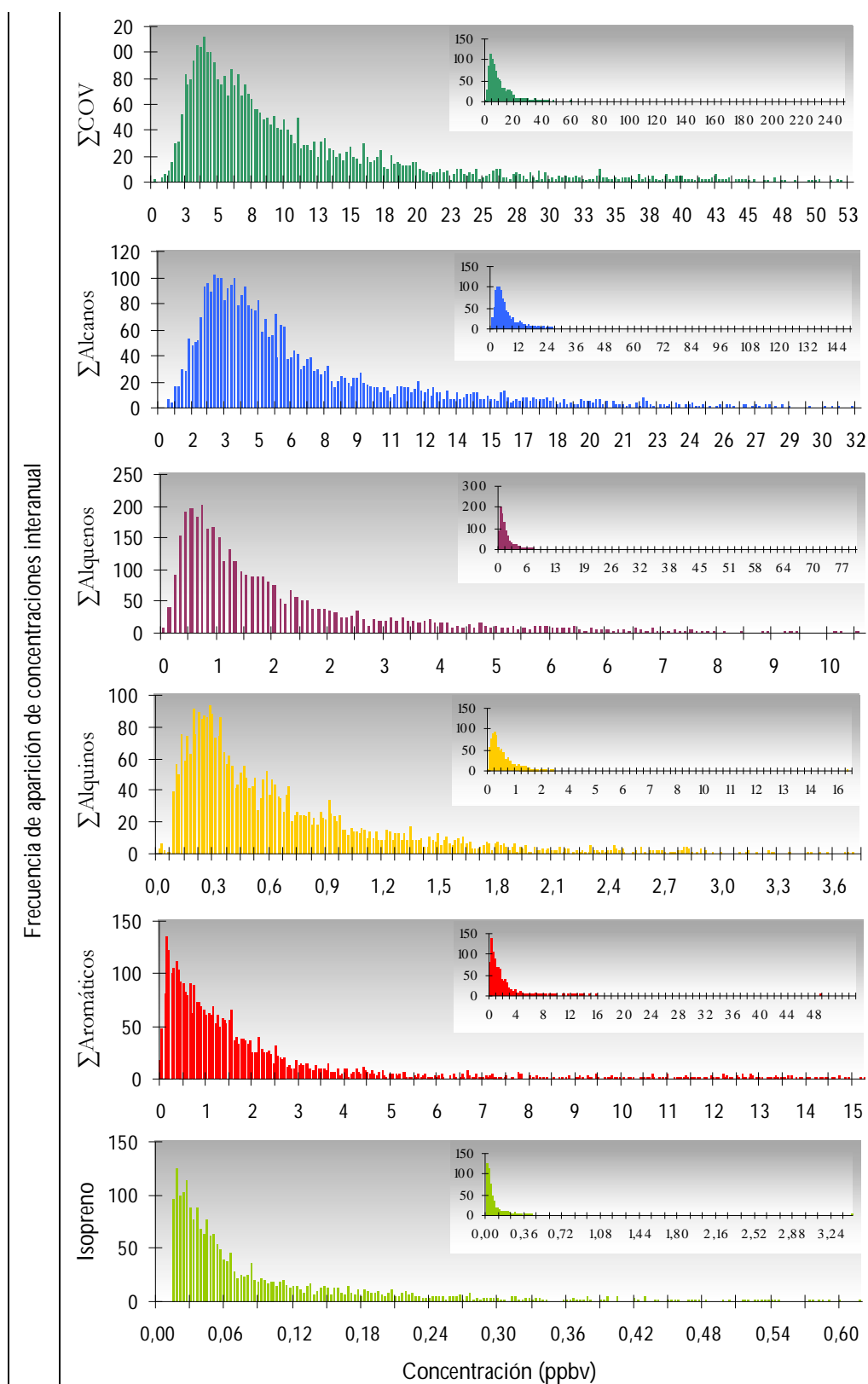


Figura VI.2. Frecuencia de aparición de las concentraciones del sumatorio de COV y de cada una de las familias de compuestos (en los histogramas grandes están representados solamente el 99% de los datos y en el más pequeño –el de la derecha– está la totalidad de datos)

VI.2.2 DESCRIPTIVA INTERANUAL DE GASES Y PARTÍCULAS

En la tabla VI.2 están recogidos los estadísticos (máximo, mínimo, media, mediana, número de datos y coeficientes de asimetría y curtosis) de gases y partículas durante todo el período de muestreo.

Cabe destacar que para estos contaminantes no se dispone del mismo número de datos de todos ellos ni entre ellos y los COV debido a diversos problemas que han sufrido los diferentes equipos durante el período de muestreo. Desde septiembre hasta diciembre del 2003 no se dispone de datos para NO_x y ozono. Además, para los NO_x tampoco se dispone de datos durante la semana de muestreo de diciembre de 2008 y para el monóxido de carbono no se tienen datos para ninguna de las semanas de muestreo del año 2008.

La concentración media interanual de los óxidos de nitrógeno fue de $2 \mu\text{gm}^{-3}$ para el NO y de $10 \mu\text{gm}^{-3}$ para el NO_2 , con medianas un poco menores ($1 \mu\text{gm}^{-3}$ para el NO y de $6 \mu\text{gm}^{-3}$ para el NO_2) y amplios rangos de concentración ($1\text{-}77 \mu\text{gm}^{-3}$ para el NO y $1\text{-}94 \mu\text{gm}^{-3}$ para el NO_2). La distribución de los niveles de concentración de estos contaminantes es casi simétrica, con los valores extremos situados en la parte superior del rango ya que los coeficientes de asimetría son positivos y leptocúrticas con gran concentración de valores en torno a la moda, especialmente para el monóxido de nitrógeno.

El SO_2 presenta un amplio rango de concentraciones, entre 1 y $341 \mu\text{gm}^{-3}$, con una concentración media interanual de $9 \mu\text{gm}^{-3}$ y una mediana de $4 \mu\text{gm}^{-3}$, por lo que la distribución de concentraciones es asimétrica con un coeficiente de asimetría positivo y leptocúrticas con curtosis positiva.

La concentración media interanual del CO coincide con la mediana y con el valor mínimo ($0,1 \text{ mgm}^{-3}$). Su rango de concentraciones está entre 0,1 y $1,6 \text{ mgm}^{-3}$ con unos coeficientes de asimetría y curtosis bastante elevados, lo que nos indica que la concentración de CO se mantiene casi siempre en $0,1 \text{ mgm}^{-3}$ salvo en algún caso especial en el que debido a procesos de contaminación ésta se eleva.

Para el caso del O_3 , sus niveles de concentración media y mediana son prácticamente coincidentes (49 y $46 \mu\text{gm}^{-3}$) y tiene unos coeficientes de asimetría y curtosis muy pequeños, mostrando una distribución normal. El rango de concentraciones del ozono está entre 1 y $373 \mu\text{gm}^{-3}$.

Las concentraciones medias interanuales de las partículas van en orden decreciente desde la fracción granulométrica más grande (PM_{10}) a la más pequeña (PM_1), resultando ser de 18, 13 y 10 μgm^{-3} , respectivamente. Sus medianas son muy similares a las medias y los coeficientes de asimetría y curtosis son relativamente bajos, por lo que la distribución de las concentraciones se aproxima a la normal. El rango de concentraciones fue de 1-102 μgm^{-3} , 1-62 μgm^{-3} y 1-55 μgm^{-3} , respectivamente.

Para todos los gases y partículas, las diferencias tan grandes entre las medias y los rangos superiores de concentración es un indicativo de que hubo diferentes episodios de contaminación que incrementaron notablemente los niveles de éstos y que se estudiarán con detalle en otros apartados.

Tabla VI.2. Máximo, mínimo, media, mediana, número de datos (N) y coeficientes de asimetría y curtosis para gases (μgm^{-3} para NO, NO₂ SO₂ y O₃ y mgm^{-3} para CO) y partículas (μgm^{-3}) durante los tres años de estudio en conjunto y para el mismo período de muestreo que los COV

	(*)	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	CO	O ₃	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁
		(μgm^{-3})				(mgm^{-3})	(μgm^{-3})			
Interanual	Máximo	77	94	192	252	1,6	248	102	62	55
	Mínimo	1	1	2	1	0,1	1	1	1	1
	Media	2	10	12	9	0,1	45	18	13	10
	Mediana	1	6	7	4	0,1	44	15	12	8
	N	2983	2983	2983	2907	2303	3498	3701	3701	3701
	Coef. asimetría	8,4	2,6	4,0	6,5	26,9	0,6	1,7	1,6	1,8
	Curtosis	85	9	25	57	923	1	4	4	4

(*) Volumen normalizado a 293 K y 101,3 kPa para todos los gases

En la figura VI.3 se representó, en forma de histogramas, la distribución de las concentraciones de gases y partículas.

Los valores promedios interanuales de gases y partículas calculados durante el mismo período de muestreo que los COV (tabla VI.2) son muy similares a los obtenidos a partir del cálculo con todos los datos disponibles durante los años 2003, 2004 y 2008 (tabla V.2 del apartado V.3.1). Los niveles medios fueron superiores para el muestreo simultáneo con los COV que para el conjunto entero de datos, pero con unas diferencias muy pequeñas de 2 μgm^{-3} para NO₂ y 1 μgm^{-3} para NO_x y PM, a excepción del ozono para el que se obtiene 1 μgm^{-3} menos de promedio interanual (figura VI.4). Se puede decir que no existe diferencia entre las medias de una semana de muestreo mensual y las medias totales, lo cual indica que existe un perfil de contaminación que se

repite a lo largo del año, ya sea horario, diario o semanal y que el muestreo ininterrumpido de una semana mensual (que supone del 13 al 26% de la totalidad de los datos) puede ser representativo de todo un año.

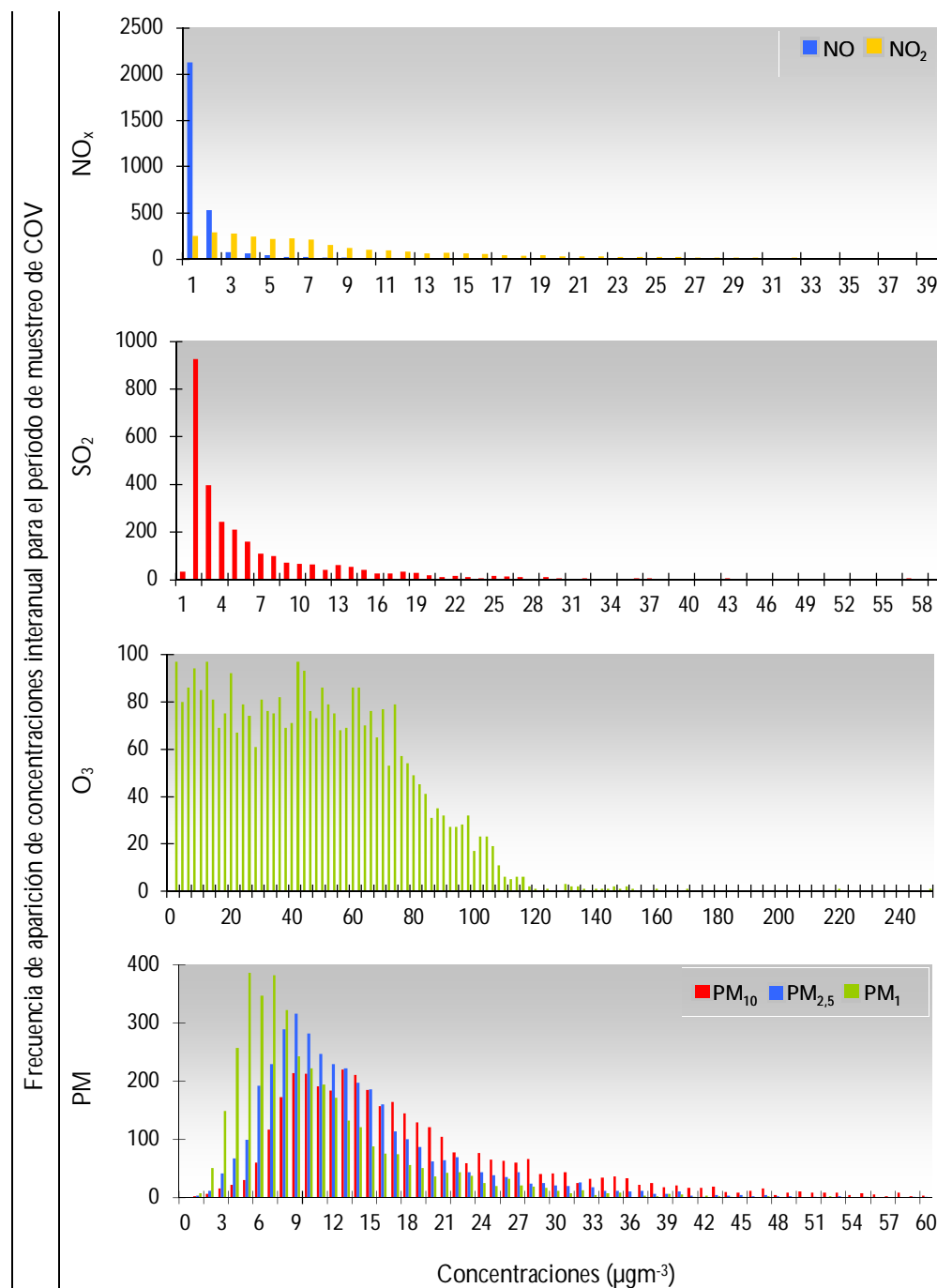


Figura VI.3. Frecuencia de aparición de las concentraciones interanuales de gases y partículas durante el mismo período de muestreo que los COV (representados el 100 % de O₃ y PM_{2.5-1}, un 99% de NO y PM₁₀, un 98% de SO₂ y un 97% de NO₂)

La diferencia más notable entre los estadísticos calculados para los datos procedentes de la estación y los datos coincidentes con el muestreo de COV se encuentra en los valores máximos, ya que los episodios puntuales de contaminación con elevadas concentraciones de los contaminantes pueden ocurrir en un momento determinado y no se van a detectar todos ellos si el muestreo no es continuo. Aun así, las medias se mantienen bastante comparables como ya se ha visto (figura VI.4).

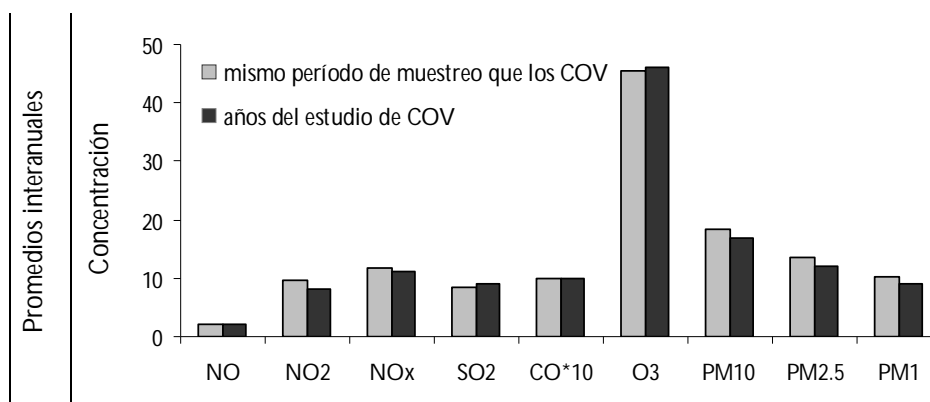


Figura VI.4. Medias interanuales de contaminantes gaseosos y partículas para el período de muestreo y para los años enteros de muestreo de COV. Las unidades de concentración media están en μgm^{-3} para los NO_x , el SO_2 , el O_3 y las partículas y en mgm^{-3} para el CO

VI.3 ESTUDIO Y EVOLUCIÓN ANUAL DE COV, GASES Y PARTÍCULAS

El estudio de la evolución anual de los COV se realizó analizando las evoluciones anuales de las familias de COV así como las evoluciones individuales de cada uno de ellos.

VI.3.1 DESCRIPTIVA ANUAL DE LAS DIFERENTES FAMILIAS DE COV

En la tabla VI.3 se muestra un estudio estadístico similar al indicado en la tabla VI.1 pero para cada uno de los diferentes años de muestreo, encontrándose algunas diferencias en los niveles de concentración medios. Los promedios de la suma de COV, alcanos y aromáticos son muy superiores (más del doble) para el año 2003 que para los otros dos años en los que los promedios son muy similares, como puede observarse en la tabla VI.3 y en la figura VI.4. Los alquenos, aunque también presentan una concentración media más elevada en el año 2003, ésta no difiere tanto de las de los otros dos años. A los alquinos les ocurre algo diferente, presentan niveles de concentración medios similares durante los años 2003 y 2004 e inferior en el año 2008.

El isopreno es el único que mantiene los niveles de concentración medios a lo largo de los tres años, porque no se ve influenciado por episodios de contaminación ya que su origen es biogénico.

Tabla VI.3. Máximo, mínimo, media, mediana, número de datos (N) y coeficientes de asimetría y curtosis para el Σ COV y de cada una de las familias de compuestos, para los diferentes años de muestreo

		Sumatorio (Σ) en ppbv					
		COV	Alcanos	Alquenos	Alquinos	Aromáticos	Isopreno
2003	Máximo	251	150	81,4	13,8	48,7	3,43
	Mínimo	2,09	1,41	0,190	0,0300	0,0770	0,0251
	Media	18,4	10,8	2,72	0,780	4,07	0,119
	Mediana	14,3	8,77	1,81	0,540	2,18	0,0623
	N	1201	1201	1201	1119	1201	785
	Coef. asimetría	4,2	4,7	12,5	6,4	2,4	8,9
	Curtosis	47	54	275	65	10	120
2004	Máximo	94,2	51,1	82,6	9,05	22,7	0,628
	Mínimo	0,809	0,461	0,0400	0,0300	0,0274	0,0250
	Media	8,59	4,98	1,33	0,718	1,51	0,0894
	Mediana	6,40	3,95	0,795	0,510	0,950	0,0530
	N	1158	1158	1158	1156	1158	659
	Coef. asimetría	3,3	2,9	22,3	3,3	4,6	2,1
	Curtosis	20	18	645	22	30	6
2008	Máximo	65,8	25,7	50,2	3,83	27,8	2,03
	Mínimo	1,66	1,22	0,0700	0,0300	0,0387	0,0250
	Media	7,54	4,77	1,19	0,374	1,19	0,0990
	Mediana	5,83	4,01	0,685	0,260	0,752	0,0499
	N	1464	1464	1464	1326	1457	821
	Coef. asimetría	2,9	2,1	14,4	2,7	5,8	5,9
	Curtosis	14	7	286	12	67	51

Los valores de las medianas son inferiores a los de las medias y los coeficientes de asimetría vuelven a ser positivos, lo que indica nuevamente que hay valores extremos que se distribuyen en la parte superior del rango. Los niveles de concentración máximos y/o muy elevados de la suma de COV no se correlacionaron con niveles elevados de todas las familias de compuestos, sino que se debieron a niveles elevados de algunos COV de la misma familia o de diferentes familias e incluso a niveles de concentración

muy elevados de un único COV. Además, no siempre estuvieron acompañados por niveles de concentración elevados para los gases y partículas.

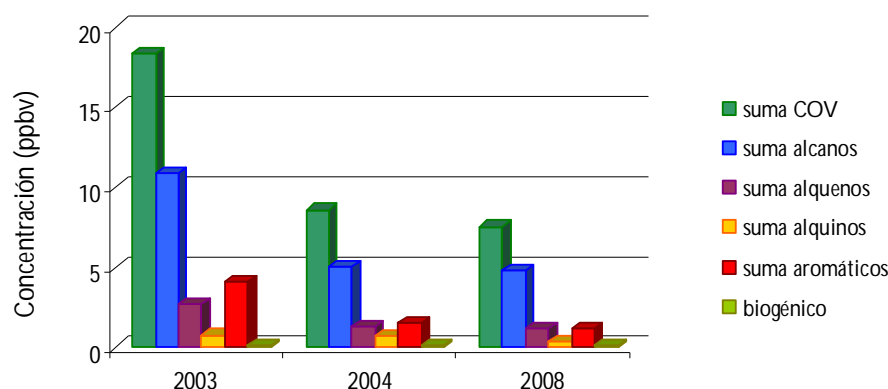


Figura VI.5. Representación de las medias del sumatorio de COV y de las diferentes familias de compuestos en los diferentes años de muestreo

De forma generalizada para todos los sumatorios, durante el año 2003 los rangos de concentración fueron más amplios (Σ COV: 2,09-251; alcanos: 1,41-150; alquenos: 0,190-81,4; alquinos: 0,0300-48,7; aromáticos: 0,0770-48,7 e isopreno: 0,0251-3,43), a continuación le sigue el año 2004 (Σ COV: 0,809-94,2; alcanos: 0,461-51,1; alquenos: 0,0400-82,6; alquinos: 0,0300-9,05; aromáticos: 0,0274-22,7 e isopreno: 0,0250-0,628) y con menores amplitudes de rangos el año 2008 (Σ COV: 1,66-65,8; alcanos: 1,22-25,7; alquenos: 0,0700-50,2; alquinos: 0,0300-3,83; aromáticos: 0,0387-27,8 e isopreno: 0,0250-2,03).

La contribución de cada una de las familias en los diferentes años a ese promedio (figura VI.6) es similar al interanual estudiado en el apartado anterior. Los alcanos son la familia que más contribuye, seguida de los alquenos y aromáticos y en menor proporción los alquinos y el isopreno. Las pequeñas diferencias existentes entre los diferentes años son debidas a la contribución desigual de los compuestos mayoritarios: en el año 2003 los aromáticos mayoritarios presentan una mayor contribución que en los demás años (14% frente a 9 y 8% respectivamente en 2004 y 2008), en el año 2004 pasa lo mismo con los alquinos mayoritarios (8% frente al 4% en los años 2003 y 2008) y en el año 2008 son los alcanos mayoritarios los que presentan una mayor contribución con respecto a los demás años (52% frente a 43 y 77% en los años 2003 y 2004).

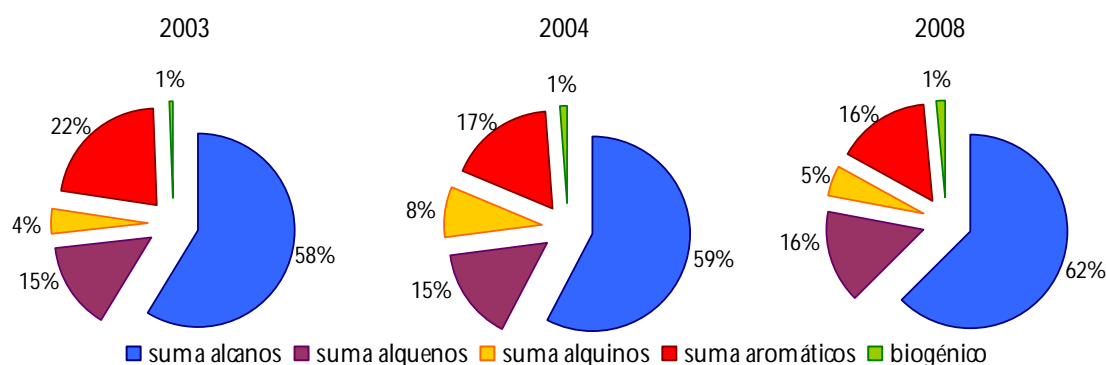


Figura VI.6. Contribución de las familias a la media del Σ COV en los diferentes años de muestreo

Otros trabajos han mostrado el mismo orden o un orden muy semejante en la contribución de las diferentes familias de COV. Por ejemplo, un estudio realizado en Reino Unido durante el año 1996 en 12 puntos de muestreo reflejó que los alcanos era la familia que más contribuía a la suma total (43-60%), a continuación estaban los aromáticos (22-44%) y por último los alquenos y alquinos (Derwent *et al.*, 2000). En 6 puntos de muestreo de Karachi (Pakistan) durante el invierno de 1998-1999 el orden de contribución de las diferentes familias fue un poco diferente: alcanos>alquenos>alquinos>aromáticos (Barletta *et al.*, 2002). Durante 14 días de muestreo en la primavera del 2003, en el área urbana de Kaohsiung (Taiwan) el orden de contribución de las diferentes familias fue la que sigue: alcanos>aromáticos>alquenos (Lai *et al.*, 2004). En Bilbao (España) durante las campañas de muestreo realizadas en un área urbana, durante los años 1998-2001 y 2004, las familias que más contribuyeron fueron los alcanos seguidos en igual proporción de los alquenos y los aromáticos (Durana *et al.*, 2006). En un área rural/costera del delta del río Pearl en China (Guo *et al.*, 2006) las contribuciones durante el período agosto 2001-diciembre 2002 fueron alcanos, seguido de alquenos, alquinos y aromáticos. Saito y sus colaboradores (Saito *et al.*, 2009) midieron hidrocarburos no metánicos en el rango C₂-C₁₁ durante el período diciembre 2003-noviembre 2004 en el área urbana de Nagoya (Japón) y obtuvieron que los alcanos es la familia que mayor contribución presentó (53%), a continuación los aromáticos (19%) y los alquenos (entre los que incluyen el isopreno) (17%) y por último los alquinos.

VI.3.2 DESCRIPTIVA ANUAL DE COV

No es posible especificar rangos absolutos de concentración en los que deban situarse las concentraciones de los COV en aire ambiente debido a que su tiempo de vida en la atmósfera es relativamente corto comparado con los tiempos de mezcla, por lo que no existe un límite inferior teórico, a excepción del etano. Como el tiempo de vida fotoquímico de este COV en la atmósfera es de unos 10 días, las medidas indican que la concentración mínima que puede encontrarse en la troposfera del Hemisferio Norte es de unas 0,3 ppbv y este valor podría ser tomado como un límite inferior teórico para el etano (Gómez, www.ingurumena.ejgv.euskadi.net).

Se presenta a continuación el estudio detallado (recogido en las tablas VI.4-VI.6) de los estadísticos correspondientes a los datos anuales de los diferentes COV individuales.

Los niveles medios fueron bastante similares a las medianas para casi todos los compuestos, con coeficientes de asimetría bastante bajos indicando que los niveles de concentración estuvieron bastante distribuidos en torno a la media y mediana, pero con curtosis bastante elevada para la mayoría de los compuestos (distribuciones con algo de cola hacia la derecha y leptocúrticas).

Las concentraciones de todos los COV presentan gran dispersión ya que los mínimos difieren notablemente de los máximos. En general, los valores máximos y mínimos para todos los COV no se registran de forma simultánea en la misma muestra. En alguna ocasión se observaron niveles de concentración muy elevados de varias especies simultáneamente e incluso los valores máximos, como consecuencia del impacto en la zona de episodios de contaminación con elevadas concentraciones de esos compuestos.

Destacan valores máximos muy elevados de propano, i-pentano, hexano, 2MPE y 3MPE en el año 2003 y de propeno en los años 2004 y 2008, en comparación con los máximos obtenidos para los demás compuestos.

Para el propano, estos máximos y otros niveles elevados de concentración se midieron en numerosas muestras del año 2003 sin notarse la influencia en los niveles de los demás COV, a excepción del propeno que también presentó picos de concentración elevados. Dichas muestras presentan en común que fueron recogidas durante horas comprendidas entre el mediodía y las últimas horas de la tarde y la explicación de estos valores de concentración anormalmente elevados, que se encuentran muy por encima de los valores medios, es que se debieron a emisiones fugitivas de este compuesto desde

un tanque de almacenamiento de gas propano usado como combustible para calefacción en unos edificios muy cercanos al punto de muestreo.

Aunque el propeno presenta un perfil similar al propano durante el año 2003 cuando las muestras se vieron influenciadas por las fugas del tanque, es en el año 2004 y 2008 cuando se encuentran valores de concentración de este compuesto muy elevados. Tanto el valor máximo de este COV como otros valores elevados coinciden con aumentos en la concentración de propano pero a niveles muy bajos del último, con una relación entre ambos de un factor próximo a 10. En concreto, son cuatro muestras las que presentan concentraciones de propeno anormalmente elevadas, que provienen de la dirección de viento de aproximadamente 340°, para las que no se encuentra explicación (el 3 de enero de 2004 a las 15 horas UTC con un valor de 81,8 ppbv de propeno y 7,2 ppbv de propano; el 21 de abril de 2008 a las 6 h UTC con 49,4 y 4,49 ppbv respectivamente y el 25 de julio del 2008 a las 11, 21 y 22 horas UTC con niveles de propeno de 9,15, 40,9 y 26,2 y de 1,54, 3,69 y 2,00 ppbv de propano).

Si se excluyen estos valores de la totalidad de los datos, los promedios de propeno pasan de ser 0,359 a 0,289 en el año 2004 y de 0,348 a 0,255 en el año 2008, con máximos de 4,21 y 5,10 respectivamente, en comparación con los valores 81,8 y 49,4 ppbv, previos a la exclusión. Con la eliminación de estos 5 niveles de concentración los valores máximos cambian notablemente; sin embargo, las concentraciones promedio no han sufrido prácticamente ninguna variación debido a que el numeroso número de muestras existente es tan elevado que amortigua el impacto de fuentes muy puntuales en los niveles medios.

El i-pentano presentó concentraciones muy elevadas durante las últimas tres muestras del día 15 de octubre de 2003, para las cuales los demás COV también presentaron aumentos en sus niveles de concentración e incluso los valores máximos de concentración para ese año de muestreo para la mayoría de COV de 3 a 5 átomos de carbono. El i-pentano es un trazador de la evaporación de combustible (Guo *et al.*, 2006; Sauvage *et al.*, 2009), por lo que dichas muestras pueden estar afectadas por esta fuente, ya que a pesar de ser por la noche, la temperatura ambiental no era demasiado baja (15 °C). Los principales COV más influenciados, aunque mucho menos que el i-pentano, fueron los de cadena corta: propano, propeno, propino, n-butano, t2-butenos, c2-butenos, n-pentano, t2-penteno y 1-penteno. Dichas muestras presentan la característica de que provienen de la misma dirección (aproximadamente 300°) que coincide con la zona industrial situada cerca de la ciudad de A Coruña. Si se eliminan los valores de concentración del i-pentano de estas muestras, el promedio pasaría de

0,814 a 0,717 ppbv y el máximo de 82,3 a 11,0 ppbv. De nuevo, la variación en los valores máximos es muy notable pero no en los promedios.

En el caso del hexano y de sus isómeros los metilpentanos se obtienen concentraciones elevadas de éstos o máximos simultáneos en numerosas muestras, principalmente las recogidas durante horas nocturnas, siendo en el año 2003 cuando se encontraron más niveles elevados de concentración. En dichas muestras la concentración de hexano predomina sobre la de los metilpentanos que presentan niveles de concentración más similares entre ellos. Aunque en apartados posteriores se hablará con más detalle de ello, se adelanta en este apartado que los niveles de concentración altos de estos contaminantes provienen de una fábrica situada a unos 3 Km en línea recta del punto de muestreo, dedicada a la molienda y refinado de semillas oleaginosas para la obtención de harinas y aceites, que utilizaba hexano técnico para realizar la extracción de la materia prima y que en la actualidad ya no existe porque fue desmantelada en el año 2009.

El hexano se vende comercialmente como una mezcla de isómeros con seis átomos de carbono y un punto de ebullición comprendido entre 60 y 70 °C. Los isómeros más comunes son 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,3-dimetilbutano y 2,2-dimetilbutano. El término hexano técnico de uso comercial se refiere a una mezcla que contiene no sólo n-hexano y sus isómeros, sino también otros hidrocarburos alifáticos (pentano, heptano y sus isómeros). Pero a pesar de que el disolvente pueda contener otros COV de diferente número de átomos de carbono, en este estudio sólo se observa la elevación en los niveles del hexano y sus isómeros metilpentanos (los dimetilbutanos no se identifican en el presente trabajo).

La diferencia que se había visto en los promedios anuales de la suma de alcanos, que era muy superior en el año 2003, con respecto a los demás años, puede tener parte de la explicación en estos niveles de concentración tan elevados de estos tres componentes integrantes de dicha familia.

Tabla VI.4. Máximo, mínimo, media, mediana, número de datos (N) y coeficientes de asimetría y curtosis para cada COV (ppbv) para el año 2003

	2003						
	Máximo	Mínimo	Media	Mediana	N	Coef. asimetría	Curtosis
Etano	6,65	0,608	2,16	1,98	1201	1	1
Eteno	10,0	0,0309	1,14	0,755	1071	2	8
Propano	42,9	0,153	3,50	2,10	1200	3	12
Propeno	12,1	0,0592	0,825	0,687	1196	5	60
i-Butano	6,16	0,0350	0,493	0,388	1196	4	32
n-Butano	10,6	0,0493	0,659	0,512	1201	5	58
Etino	13,7	0,0965	0,751	0,527	1113	6	70
t2-Buteno	11,3	0,0251	0,131	0,0813	1151	25	742
1-Buteno	1,92	0,0453	0,118	0,0886	771	8	131
i-Buteno	2,04	0,0666	0,248	0,176	1201	3	13
c2-Buteno	16,5	0,0350	0,128	0,0707	809	25	652
i-Pentano	82,3	0,0355	0,814	0,459	1201	27	810
n-Pentano	13,2	0,0431	0,964	0,286	1200	3	10
1,3-Butadieno	1,34	0,0253	0,125	0,0876	1163	4	28
t2-Penteno	17,3	0,0250	0,134	0,0650	645	22	508
1-Penteno	18,4	0,0253	0,142	0,0645	673	22	503
Propino	10,1	0,0250	0,0917	0,0494	520	20	422
c2-Penteno	1,50	0,0250	0,0964	0,0663	900	6	68
2MPE	23,2	0,0251	0,672	0,207	1121	7	71
3MPE	23,5	0,0185	0,673	0,201	1063	7	72
Isopreno	3,43	0,0251	0,133	0,0748	691	9	110
Hexano	28,3	0,0262	0,798	0,285	1069	8	90
Benceno	2,91	0,0376	0,367	0,259	1130	2	5
Ciclohexano	2,74	0,0350	0,196	0,149	820	5	60
2,2,4-TMP	1,14	0,0256	0,563	0,649	177	-0,5	-0,8
Heptano	2,52	0,0351	0,143	0,0786	628	6	74
Tolueno	18,9	0,0311	1,50	0,738	1200	3	16
Octano	0,475	0,0354	0,101	0,0893	248	2	10
Etilbenceno	3,45	0,0351	0,317	0,181	1137	2	9
m+p-Xilenos	12,6	0,0406	1,07	0,566	1198	2	8
o-Xileno	4,62	0,0367	0,379	0,173	1130	2	8
1,3,5-TMB	1,40	0,0350	0,122	0,1038	506	6	60
1,2,4-TMB	3,82	0,0350	0,270	0,214	886	5	65
1,2,3-TMB	1,89	0,0751	0,378	0,266	810	1	3

Tabla VI.5. Máximo, mínimo, media, mediana, número de datos (N) y coeficientes de asimetría y curtosis para cada COV (ppbv) para el año 2004

	2004						
	Máximo	Mínimo	Media	Mediana	N	Coef. asimetría	Curtosis
Etano	7,13	0,129	1,65	1,55	1158	1	2
Eteno	5,32	0,0262	0,591	0,366	1022	3	12
Propano	9,03	0,0816	1,20	0,867	1158	2	7
Propeno	81,8	0,0368	0,359	0,178	1152	33	1108
i-Butano	9,45	0,0250	0,356	0,235	1155	9	132
n-Butano	10,4	0,0354	0,450	0,318	1158	8	112
Etino	9,02	0,0957	0,722	0,521	1134	3	23
t2-Buteno	3,03	0,0250	0,0971	0,0558	917	10	132
1-Buteno	0,828	0,0452	0,105	0,0792	442	4	20
i-Buteno	0,857	0,0553	0,149	0,124	1132	3	14
c2-Buteno	1,50	0,0350	0,101	0,0647	520	7	53
i-Pentano	11,5	0,0226	0,452	0,244	1156	7	77
n-Pentano	9,97	0,0186	0,225	0,123	1106	13	254
1,3-Butadieno	0,649	0,0250	0,0855	0,0653	1102	3	13
t2-Penteno	0,359	0,0250	0,0627	0,0443	351	3	9
1-Penteno	0,418	0,0251	0,0634	0,0447	407	3	13
Propino	0,199	0,0253	0,0515	0,0386	196	2	5
c2-Penteno	1,03	0,0250	0,0612	0,0455	373	9	107
2MPE	3,94	0,0251	0,194	0,092	819	6	44
3MPE	4,71	0,0250	0,237	0,101	772	6	40
Isopreno	0,628	0,0250	0,107	0,0714	526	2	5
Hexano	7,24	0,0254	0,347	0,150	866	6	43
Benceno	4,32	0,0352	0,224	0,163	1116	6	93
Ciclohexano	0,864	0,0350	0,108	0,0836	625	3	17
2,2,4-TMP	0,176	0,0251	0,0473	0,0359	36	3	9
Heptano	0,517	0,0351	0,0757	0,0652	605	4	22
Tolueno	7,25	0,0260	0,464	0,273	1157	5	36
Octano	0,208	0,0351	0,0656	0,0590	129	2	5
Etilbenceno	1,88	0,0351	0,141	0,0962	881	5	31
m+p-Xilenos	6,62	0,0259	0,361	0,206	1136	6	45
o-Xileno	3,84	0,0350	0,167	0,102	882	7	83
1,3,5-TMB	0,927	0,0352	0,0865	0,0620	449	5	35
1,2,4-TMB	0,858	0,0350	0,102	0,0739	951	3	18
1,2,3-TMB	1,31	0,0750	0,219	0,153	634	2	6

Tabla VI.6. Máximo, mínimo, media, mediana, número de datos (N) y coeficientes de asimetría y curtosis para cada COV (ppbv) para el año 2008

	2008						
	Máximo	Mínimo	Media	Mediana	N	Coef. asimetría	Curtosis
Etano	5,01	0,401	1,58	1,56	1464	0,4	0,1
Eteno	6,52	0,0254	0,592	0,338	1229	3	11
Propano	17,0	0,0894	1,43	1,11	1464	4	32
Propeno	49,4	0,0351	0,348	0,155	1348	21	484
i-Butano	2,86	0,0253	0,305	0,251	1455	3	19
n-Butano	2,49	0,0371	0,386	0,305	1460	2	6
Etino	3,29	0,0955	0,396	0,282	1212	3	12
t2-Buteno	0,471	0,0251	0,0537	0,0447	1341	5	38
1-Buteno	0,458	0,0450	0,0819	0,0667	396	3	16
i-Buteno	0,86	0,0610	0,202	0,175	1462	2	7
c2-Buteno	0,326	0,0350	0,0586	0,0490	497	4	23
i-Pentano	4,57	0,0228	0,313	0,198	1449	4	35
n-Pentano	2,04	0,0250	0,179	0,112	1402	4	21
1,3-Butadieno	0,467	0,0250	0,0592	0,0407	1051	3	15
t2-Penteno	0,216	0,0250	0,0454	0,0378	321	3	13
1-Penteno	1,58	0,0250	0,0454	0,0343	312	16	279
Propino	0,138	0,0251	0,0396	0,0337	177	3	10
c2-Penteno	0,318	0,0250	0,0480	0,0374	337	4	24
2MPE	2,52	0,0250	0,163	0,0785	862	5	28
3MPE	3,24	0,0250	0,166	0,0732	792	5	38
Isopreno	2,03	0,0250	0,113	0,0582	696	6	45
Hexano	6,44	0,0253	0,204	0,114	1357	9	118
Benceno	3,88	0,0360	0,166	0,121	1320	10	200
Ciclohexano	1,72	0,0350	0,100	0,0770	417	10	139
2,2,4-TMP	0,314	0,0268	0,0657	0,0480	47	3	11
Heptano	1,47	0,0362	0,182	0,171	1313	4	58
Tolueno	5,72	0,0346	0,391	0,226	1438	5	31
Octano	0,840	0,0356	0,0848	0,0668	337	6	48
Etilbenceno	0,831	0,0351	0,126	0,0881	960	3	9
m+p-Xilenos	2,72	0,0256	0,292	0,178	1367	3	13
o-Xileno	21,2	0,0350	0,160	0,0917	859	28	798
1,3,5-TMB	0,796	0,0352	0,119	0,0747	558	3	11
1,2,4-TMB	2,61	0,0351	0,131	0,0826	919	6	70
1,2,3-TMB	0,87	0,0750	0,172	0,123	654	2	6

Los compuestos mayoritarios (en base a su promedio anual y después de la eliminación de los valores de concentración anormalmente elevados de propeno e i-pentano, comentados anteriormente) son principalmente compuestos de cadena corta y compuestos del grupo BTEX (tabla VI.7).

De entre los 10 compuestos mayoritarios, los que aparecen en los tres años de muestreo son: etano, propano, i-pentano, eteno, etino, tolueno y m+p-xilenos. El hexano fue mayoritario en 2003 y 2004, los butanos en el 2004 y en el 2008, el n-pentano en el año 2003 y el propeno en el 2003 y en el 2008.

El etano es el compuesto mayoritario en casi todo el período de muestreo debido a que es el COV que mayor tiempo de vida media presenta en la atmósfera (48 días) (Yang *et al.*, 2005) y el compuesto detectado y cuantificado en todas las muestras analizadas, por lo que se puede decir que es un componente traza de la atmósfera. El propano es el segundo COV menos reactivo de los determinados, con un tiempo de vida en la atmósfera de unos 11 días y otro de los mayoritarios que también se encontró presente en todas las muestras, y con niveles medios muy similares a los del etano.

Los demás compuestos mayoritarios presentan diferentes tiempos de vida pero estuvieron presentes en más del 80% de las muestras y están relacionados fundamentalmente con la combustión de combustible o evaporación del mismo.

Tabla VI.7. Concentraciones medias (ppbv) de los 10 COV más abundantes y porcentaje sobre el total de COV

2003			2004			2008		
Propano	3,50	(19%)	Etano	1,65	(19%)	Etano	1,58	(21%)
Etano	2,16	(12%)	Propano	1,20	(14%)	Propano	1,43	(19%)
Tolueno	1,50	(8%)	Etino	0,722	(8%)	Eteno	0,592	(8%)
Eteno	1,14	(6%)	Eteno	0,591	(7%)	Etino	0,396	(5%)
m+p-Xilenos	1,07	(6%)	Tolueno	0,464	(5%)	Tolueno	0,391	(5%)
n-Pentano	0,964	(5%)	i-Pentano	0,452	(5%)	n-Butano	0,386	(5%)
Propeno	0,825	(4%)	n-Butano	0,450	(5%)	i-Pentano	0,313	(4%)
Hexano	0,798	(4%)	m+p-Xilenos	0,361	(4%)	i-Butano	0,305	(4%)
Etino	0,751	(4%)	i-Butano	0,356	(4%)	m+p-Xilenos	0,292	(4%)
i-Pentano	0,717	(4%)	Hexano	0,347	(4%)	Propeno	0,255	(3%)

Muchos de estos COV también fueron los mayoritarios en otros estudios que se presentan en la tabla VI.8. Los COV de cadena corta (C₂-C₅) son los mayoritarios en la mayoría de los estudios y los COV del grupo BTEX son mayoritarios en zonas urbanas principalmente.

Tabla VI.8. COV más abundantes en otros estudios

Ubicación	Clasificación punto muestreo	Mayoritarios	Referencias bibliográficas
Kaohsiung (Taiwan)	urbano	propano, i-pentano, n-butano, etino, benceno, tolueno y 1,2,4-TMB	(Lai <i>et al.</i> , 2004)
A Coruña (España)	urbano	BTEX	Fernández-Villarrenaga <i>et al.</i> , 2004)
Valderejo, Bilbao (España)	rural	etano, propano, etino, n-butano y eteno	(Environment Systems S.A., 2005)
Delta del río Pearl (China)	rural/costero	etano, propano, n-butano, i-pentano, eteno, etino, benceno, tolueno y etilbenceno	(Guo <i>et al.</i> , 2006)
Bilbao (España)	urbano	etano, eteno, propano, n-butano, etino, i-pentano, tolueno y m+p-xilenos	(Durana <i>et al.</i> , 2006)
Delta del río Pearl (China)	urbano	etano, propano, butanos, i-pentano, eteno, etino, isopreno benceno y tolueno	(Barletta <i>et al.</i> , 2008)
Francia	rural	etano, eteno, propano, etino, n-butano e isopreno	(Sauvage <i>et al.</i> , 2009)
Tarragona (España)	urbano con influencia industrial	pentanos, 1-penteno y BTEX	(Ras <i>et al.</i> , 2009)
A Coruña (España)	Suburbano	benceno, tolueno, m+p-xilenos y heptano	(Pérez-Rial <i>et al.</i> , 2010)
Bilbao (España)	urbano	tolueno, m+p-xilenos, benceno, 3MPE, etilbenceno, 1,2,4-TMB y o-xileno	(De Blas <i>et al.</i> , 2011)
Tarragona (España)	Dos puntos suburbanos y un punto semirural. Cercanos a zona industrial	n-pentano, 1,3,5-TMB, 1,2,4-TMB y BTEX	(Ramírez <i>et al.</i> , 2012)

CUMPLIMIENTO DE LA LEGISLACIÓN

El benceno es uno de los COV más perjudiciales para la salud humana y el único para el que la legislación fija un valor límite. Tanto la Directiva vigente durante los años 2003 y 2004 (Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo) como la Directiva 2008/50/CE relativa a la calidad del aire ambiente y una atmósfera más limpia en Europa, vigente en la actualidad, fijan el valor límite de benceno, como media anual, en $10 \mu\text{g m}^{-3}$ para el año 2000 que se irá reduciendo en $1 \mu\text{g m}^{-3}$ desde el año 2006 al 2010, en el que el límite de benceno se fija en $5 \mu\text{g m}^{-3}$. Para transformar unidades de ppbv a $\mu\text{g m}^{-3}$ hay que tener en cuenta las condiciones de presión y temperatura ambientales: se multiplica la cantidad del compuesto dado en ppbv por su peso molecular y se divide entre el volumen que ocupa un mol de aire (que se calcula mediante la ecuación de gases ideales). En la legislación se hace referencia a condiciones normales de presión y temperatura (101.3 kPa, 293 K), por lo que el volumen que ocupa 1 mol de aire en esas condiciones es de 24,04 L.

Los niveles medios anuales del benceno no superaron los valores límite marcados por las Directivas europeas sobre calidad del aire en ninguno de los años de medidas ($10 \mu\text{g m}^{-3}$ para 2003 y 2004 y $7 \mu\text{g m}^{-3}$ para 2008), registrándose valores en torno al 10% del límite (1,19; 0,727 y $0,539 \mu\text{g m}^{-3}$ para los diferentes años) (figura VI.7). Además, como hecho positivo, la concentración media anual del benceno ha ido disminuyendo con el transcurso de los años.

Dichos niveles medios estuvieron por debajo del UEI, lo cual posibilita limitarse al empleo de técnicas de modelización o de estimación objetiva para valorar la calidad del aire con respecto a este contaminante.

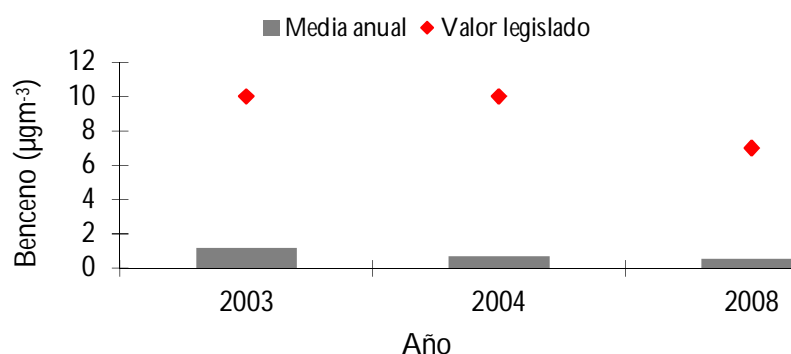


Figura VI.7. Promedios anuales del benceno y valor límite legislado

La legislación también establece unos objetivos de calidad de los datos en cuanto a la periodicidad mínima y captura mínima de datos para mediciones indicativas para el benceno, la captura mínima de datos debe de ser del 90% y la cobertura temporal mínima del 14% (mediciones de un día por semana al azar, distribuida uniformemente a lo largo del año, u ocho semanas distribuidas uniformemente a lo largo del año). La cobertura temporal del muestreo fue de ocho (2003 y 2004) y diez semanas (2008) distribuidas a lo largo de los diferentes años y la captura de datos fue un poco inferior al 90% en los años 2003 (89%) y 2004 (86%).

Los valores máximos horarios de benceno registrados fueron de 9,44, 14,0 y 12,6 μgm^{-3} , respectivamente para los tres años de muestreo. En el año 2003 esta concentración máxima coincidió en la misma muestra con los máximos niveles de todos los demás COV aromáticos (a excepción del 1,2,3-TMB), con el del eteno, y con valores muy elevados de etino y CO (de NO_x no se dispone de datos para dicha muestra) y no máximos, aunque también niveles de concentración muy elevados de los demás COV. Se trata de una muestra dentro de un grupo de muestras con alto contenido de COV del día 17 de diciembre. En los años 2004 y 2008 únicamente coincidieron los máximos de benceno con los de los xilenos y solamente con los m+p-xilenos, respectivamente, pero niveles elevados de los demás COV aromáticos y de la mayoría de COV, gases y partículas también coinciden simultáneamente en esas mismas muestras.

EVALUACIÓN DEL RIESGO DE LOS COV EN LA SALUD HUMANA

A pesar de no superarse el valor límite legislado para el benceno, éste supone un riesgo potencial para la salud de las personas. Además, otros COV como el 1,3-butadieno, el hexano, el benceno, el 2,2,4-TMP, y el grupo TEX también presentan carácter tóxico y/o carcinógeno, tal y como se ha comentado en el apartado I.4.3 de toxicidad (capítulo I de Introducción). En la tabla VI.9 se expone la concentración media anual de todos estos compuestos.

El benceno y el 1,3-butadieno son carcinógenos humanos conocidos, de acuerdo con el peso de la evidencia de los estudios epidemiológicos. Están clasificados por la IARC en el grupo 1 (hay evidencias suficientes de desarrollo de cáncer en humanos). Como compuestos cancerígenos no existe un nivel de exposición seguro, pero la OMS estimó que una exposición continuada a benceno de 1,7 μgm^{-3} (0,52 ppbv) podría causar 10 casos de leucemia por cada 10.000 habitantes (WHO, 2000). Dicha

concentración se sobrepasó durante varias horas del período de muestreo (un total de 381 horas de las 3.823 horas muestreadas, que se traduce en el 10% de las muestras), lo que supuso un riesgo potencial en la salud de los habitantes. Para el 1,3-butadieno, a pesar de ser también una sustancia carcinógena, la OMS todavía no ha propuesto ningún valor guía.

Para el tolueno, la OMS fija el valor límite para la protección de la salud humana en $260 \mu\text{gm}^{-3}$ como promedio semanal (WHO, 2000). Dicho valor límite no se sobrepasó en ninguna de las semanas de muestreo, siendo los promedios semanales inferiores a los $18 \mu\text{gm}^{-3}$.

Para los demás COV tóxicos no se fija ningún valor límite para protección de la salud humana, pero en ninguno de los años dichas concentraciones superaron 1,1 ppbv de promedio anual.

Tabla VI.9. Concentraciones medias anuales en ppbv de los principales COV tóxicos determinados

	2003	2004	2008
1,3-Butadieno	0,125	0,0855	0,0592
Hexano	0,798	0,347	0,204
Benceno	0,367	0,224	0,166
2,2,4-TMP	0,0256	0,0473	0,0657
Tolueno	1,50	0,464	0,391
Etilbenceno	0,317	0,141	0,126
m+p-Xilenos	1,07	0,361	0,292
o-Xileno	0,379	0,167	0,160

En los estudios convencionales de la evaluación del riesgo de los contaminantes atmosféricos, el riesgo cancerígeno, por ejemplo, el riesgo adicional de desarrollar cáncer debido a la continua exposición a compuestos cancerígenos, se calcula como producto del riesgo unitario de la sustancia cancerígena en cuestión por la concentración que presenta en el medio (Wu *et al.*, 2009).

$$R = C * IUR$$

R= riesgo de cáncer estimado para una sustancia tóxica, según la EPA

C= es la concentración de contaminante

IUR= es el riesgo unitario por inhalación (*Inhalation Unit Risk*, 6.10^{-6} para benceno); es la probabilidad de desarrollar un cáncer para una exposición de $1 \mu\text{gm}^{-3}$ durante 70 años (Pilidis *et al.*, 2009).

Si existen varias sustancias tóxicas habría que hacer el sumatorio de la concentración de cada sustancia multiplicado por el riesgo unitario de la sustancia.

A los niveles de concentración promedios de benceno, en los diferentes años (muy inferiores a $1 \mu\text{gm}^{-3}$), el número de habitantes que podría desarrollar cáncer por cada millón de habitantes sería inferior a 2 según este método de evaluación.

VI.3.3 DESCRIPTIVA ANUAL DE GASES Y PARTÍCULAS

Los estadísticos correspondientes a cada año de muestreo por separado para los datos pertenecientes al muestreo en paralelo con los COV se muestran en la tabla VI.10.

Los estadísticos para los diferentes años de muestreo son parecidos a los del conjunto entero de datos (interanual) y muy similares entre sí, salvo para el SO_2 cuya concentración media en el año 2008 es inferior a la de los demás años, al igual que ocurría para el estudio del conjunto de datos obtenidos de la estación de inmisión, por lo que no se van a hacer comentarios adicionales sobre ellos.

En apartados posteriores se estudiará si existe o no relación entre los COV y los gases y partículas.

Tabla VI.10. Máximo, mínimo, media, mediana, número de datos (N) y coeficientes de asimetría y curtosis para gases y partículas durante los tres años de estudio y para el mismo período de muestreo que los COV

		NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	CO	O ₃	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁
		(µgm ⁻³)				(mgm ⁻³)	(µgm ⁻³)			
2003	Máximo	59	81	136	146	1,6	248	84	55	47
	Mínimo	1	1	2	1	0,1	1	3	2	2
	Media	2	11	13	10	0,1	32	21	14	11
	Mediana	1	7	6	6	0,1	28	17	11	9
	N	581	581	581	1020	1163	955	1145	1145	1145
	Coef. asimetría	7,50	2,02	3,20	5,11	25,22	1,45	1,24	1,44	1,49
	Curtosis	63	5	14	33	732	7	2	2	2
2004	Máximo	77	94	192	252	0,6	170	102	62	55
	Mínimo	1	1	2	1	0,1	1	1	1	1
	Media	3	10	13	11	0,1	50	18	12	10
	Mediana	1	7	6	5	0,1	45	14	11	8
	N	1127	1127	1127	1139	1140	1098	1111	1111	1111
	Coef. asimetría	6,14	2,32	3,99	5,54	14,34	0,58	1,96	1,98	2,15
	Curtosis	46	8	23	39	214	0	5	6	7
2008	Máximo	32	87	98	25	-	115	52	45	39
	Mínimo	1	1	2	2	-	3	5	5	2
	Media	2	9	11	3	-	51	17	14	10
	Mediana	1	6	7	2	-	52	15	12	8
	N	1275	1275	1275	748	0	1445	1445	1445	1445
	Coef. asimetría	10,52	3,06	3,12	5,76	-	0,48	1,48	1,60	1,77
	Curtosis	177	13	15	38	-	-1	2	3	4

(*) Volumen normalizado a 293 K y 101,3 kPa para todos los gases
-Sin datos

VI.4 EVOLUCIÓN ESTACIONAL Y MENSUAL DE COV, GASES Y PM

No se puede hacer una evaluación de la evolución mensual para cada uno de los años de muestreo porque no se dispone de muestras para los 12 meses del año.

De los meses estudiados, marzo del 2003 fue el mes en el que las concentraciones promedio de la mayoría de compuestos estudiados fueron mayores (n-pentano, hexano, ciclohexano, heptano, 2,2,4-TMP, propeno, isobuteno, 1,3-butadieno, c2-penteno, BTEX, 1,2,4-TMB, 1,2,3-TMB, NO₂, NO_x y PM). Durante la semana de muestreo de este mes se registraron varios episodios de combustión, apreciados por intenso olor a humo, tratándose de fuegos intencionados de quema de restos agrícolas y quema de materiales en obras cercanas, lo que provocó el aumento en los niveles de concentración de la mayoría de contaminantes y por tanto, los niveles promedio de éstos.

En la figura VI.8 se representó, a modo de ejemplo, la evolución de la concentración de la suma de COV, del material particulado y del NO₂ (siendo los dos últimos contaminantes característicos emitidos durante las combustiones) durante los meses de marzo y abril de 2003 para ver las diferentes concentraciones.

Las diferencias en las concentraciones de la suma de COV entre ambos meses fueron muy grandes, de más de 20 ppbv en la mayoría de las horas de muestreo. Durante la semana de marzo de 2003 se han incrementado bastante los niveles de las tres fracciones de material particulado y del NO₂ en numerosas muestras como consecuencia de dichas actividades antropogénicas, con concentraciones que sobrepasaron los 20 µgm⁻³ casi de forma continua, mientras que durante el siguiente mes, para el cual no se apreció olor a humo en tantas ocasiones, los niveles de concentración de estos contaminantes se mantuvieron por debajo de dicho valor durante casi todas las horas de muestreo.

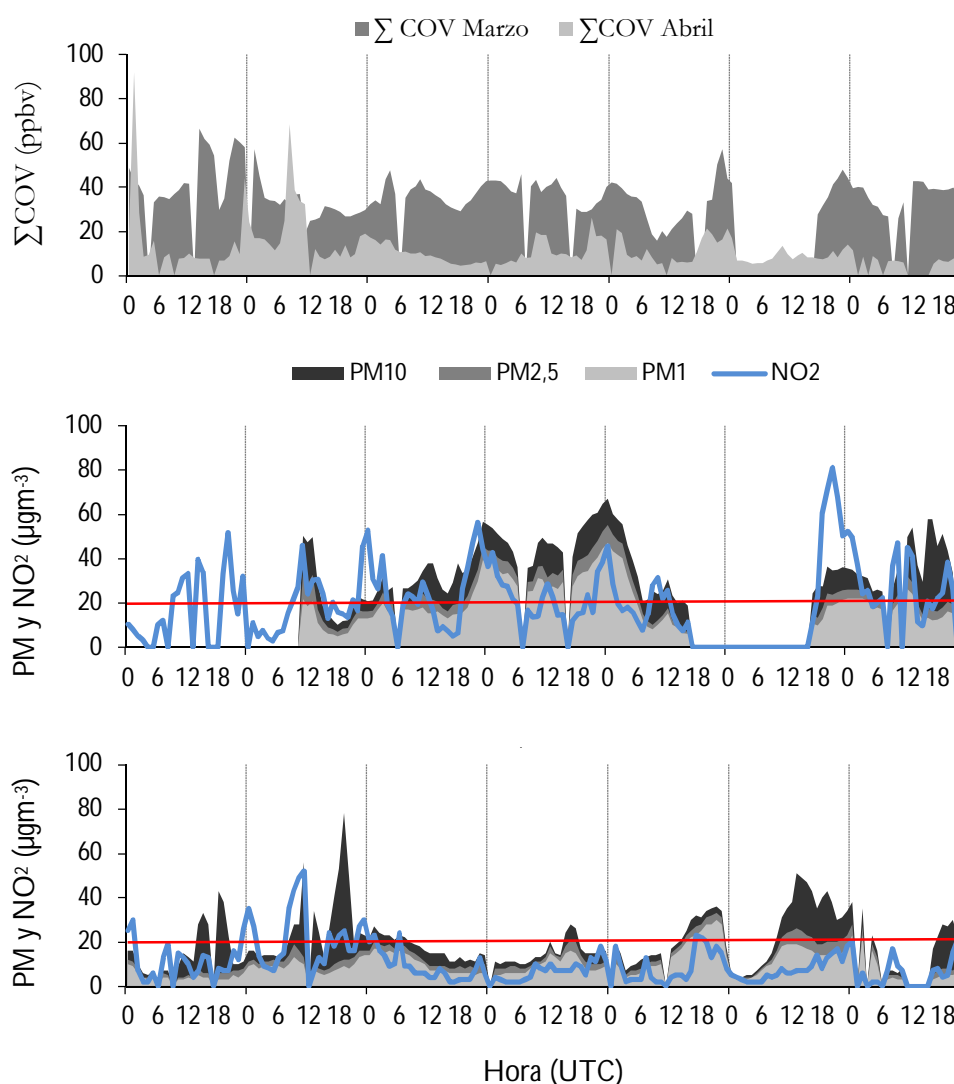


Figura VI.8. Concentración de ΣCOV , material particulado y NO_2 durante los meses de marzo (gráfica superior) y abril (gráfica inferior) del 2003 (línea roja: $20 \mu\text{gm}^{-3}$)

En diciembre de 2003 también hubo varios COV, principalmente los de cadena más corta, que presentaron su concentración media más elevada (etano, propano, butanos, eteno, etino, propino y 1,3,5-TMB); algunos COV de 4 y 5 átomos de carbono en su cadena, como i-pentano, t2-buteno, c2-buteno, t2-penteno y 1-penteno, presentaron mayor nivel de concentración media mensual en octubre del 2003. Otros contaminantes presentaron sus concentraciones medias más elevadas en diferentes meses del muestreo: los metilpentanos en abril del 2003, el octano en septiembre del 2003, el 1-buteno en abril del 2004, el isopreno en julio del 2008, el NO en febrero del 2004, el SO_2 en junio del 2004 y el ozono en mayo del 2008.

En la representación de la serie temporal de cada contaminante (mostradas en el apartado de anexos) se observa que existen dos tipos de perfiles: los que presentan una clara estacionalidad y los que no.

Durante los meses de invierno casi todos los contaminantes presentaron mayores concentraciones, a excepción del isopreno y del ozono que elevaron sus niveles de concentraciones en época estival.

El hecho de encontrar mayores concentraciones en invierno que en verano pone de manifiesto la estacionalidad de las fuentes de emisión y la influencia de las variables meteorológicas y de las condiciones de dispersión. En la época fría existe mayor emisión de contaminantes debido al aumento del consumo de gas y electricidad en las calefacciones y estufas eléctricas y al mayor uso que se hace de los vehículos debido a las condiciones ambientales más adversas. Por otra parte, el problema de la contaminación en invierno no se debe sólo a que se emitan contaminantes en mayor cantidad que en otras épocas del año, sino que las condiciones ambientales favorecen la acumulación de éstos: la menor altura de la capa de mezcla (figura VI.9) impide su dispersión y hay menor pérdida de éstos por degradación fotoquímica debido a la menor radiación solar y a las concentraciones mínimas del radical $\text{OH}\cdot$ en esta época del año. En verano, cuando existe la máxima concentración de radicales $\text{OH}\cdot$ y hay una mayor renovación fotoquímica de COV, las concentraciones de éstos son menores, aunque las altas temperaturas también propician procesos de emisión de algunos COV como la evaporación de combustibles, disolventes, barnices y pinturas o la emisión de compuestos biogénicos.

En la figura VI.9 se presenta un gráfico del porcentaje de incidencia de la inversión por radiación a una altura menor de 350 m, obtenido a partir del programa RAOB. En él se puede observar que durante el otoño y el invierno hay mayor incidencia de estas inversiones, que hacen que la circulación vertical del aire esté impedida, siendo la altura de la capa de mezcla mucho menor en estas épocas del año.

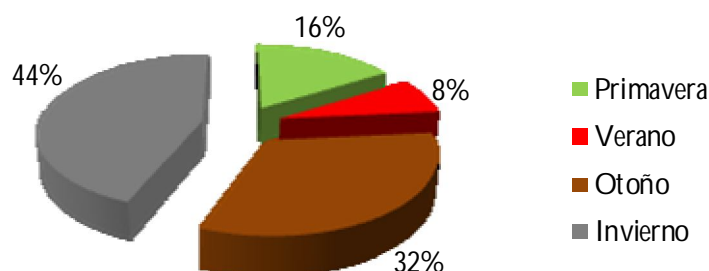


Figura VI.9. Porcentaje de incidencia de las inversiones por radiación durante el año 2008

Numerosos estudios también han encontrado mayores concentraciones de COV en época invernal en comparación con la más cálida (Jia *et al.*, 2008; Na y Kim, 2001; Rafiquil-Hoque *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2009).

A modo de ejemplo, en la figura VI.10 se muestra la serie temporal del etano, del benceno y de las diferentes fracciones del material particulado.

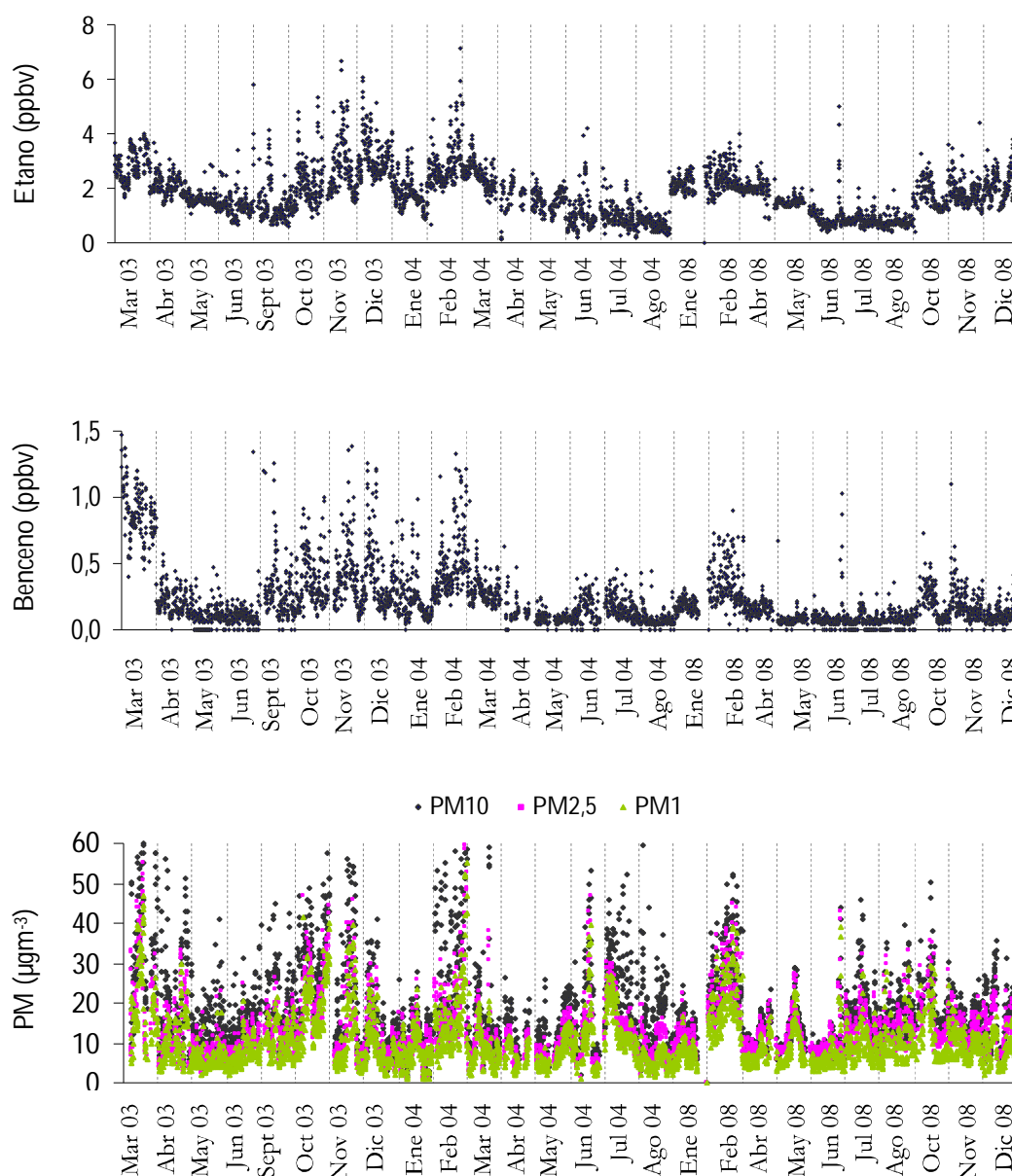


Figura VI.10. Evolución estacional y mensual de etano, benceno y material particulado

Otro tipo de perfil diferente pero también con clara estacionalidad en cuanto a la distribución de los niveles de concentración a lo largo del año lo presenta el isopreno,

con mayores concentraciones en primavera-verano, como cabía esperar, debido a que éste es un compuesto emitido por la vegetación en condiciones de elevadas luz solar y temperatura.

El isopreno es un indicador de fuentes biogénicas, siendo el principal COV emitido desde la vegetación. Sus emisiones globales fueron estimadas por Guenther y sus colaboradores (Guenther *et al.*, 2006) en 500-750 Tg/año. Sin embargo, algunos autores han encontrado isopreno procedente de fuentes antropogénicas, como el tráfico (Reimann *et al.*, 2000; Filella y Peñuelas, 2006; Durana *et al.*, 2006).

Este compuesto es muy reactivo en la atmósfera debido a la presencia de dobles enlaces en su molécula, que lo hacen susceptible de ser atacado por radicales como el OH^\bullet , con un tiempo de vida en la troposfera de 2,8 horas (Yang *et al.*, 2005). En la figura VI.11 se muestra la evolución estacional del isopreno mediante la representación de la serie temporal. Los meses de septiembre-octubre 2003, junio-agosto 2004 y junio-agosto 2008) representan el grupo de mayor interés en el estudio de este compuesto biogénico debido a las favorables condiciones meteorológicas dominantes en estos meses, tales como la intensa radiación solar y la alta temperatura, que favorecen la emisión de éste desde la vegetación.

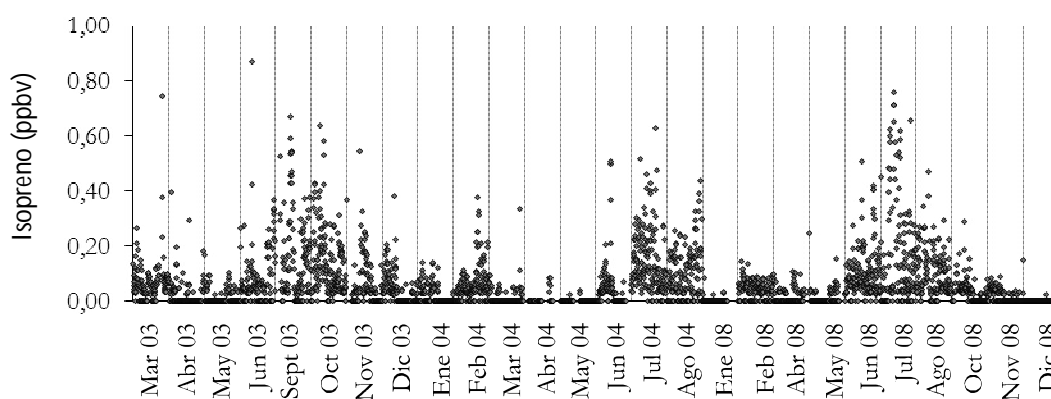


Figura VI.11. Evolución estacional y mensual del isopreno

Otro perfil diferente a los demás lo presenta el ozono, como ya se ha comentado en la parte de descriptiva general de la zona, con elevados niveles de concentración en primavera (marzo-mayo) (figura VI.12).

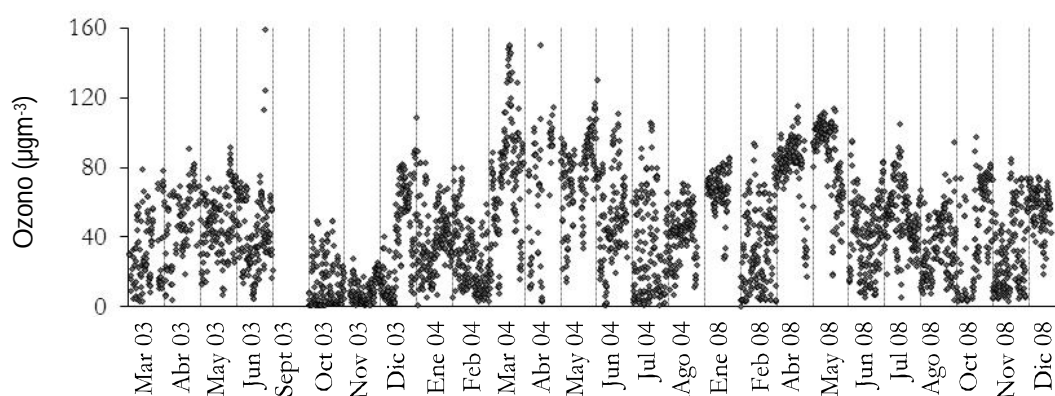


Figura VI.12. Evolución estacional y mensual del isopreno

Para el caso del hexano, de los metilpentanos y del SO_2 no se observó un claro perfil estacional, hecho que puede deberse a que los procesos de emisión de estos contaminantes predominen sobre las condiciones de dispersión de la atmósfera y/o sobre la actividad fotoquímica.

VI.5 EVOLUCIÓN SEMANAL DE COV, GASES Y PARTÍCULAS

En cuanto a la evolución semanal, se ha promediado por separado los días de la semana y del fin de semana de todo el período de medida, para ver si se observa el efecto del tráfico en el perfil semanal de los contaminantes y teniendo presente que las dos series presentan un número de datos promediados diferente (figura VI.13).

Los COV que presentan una reducción superior al 5% durante los fines de semana con respecto a los días de semana son, por orden de disminución: propino (31%), tolueno (29%), o-xileno (23%), 1,3,5-TMB (22%), m+p-xilenos (18%), etilbenceno (17%), t2-penteno y 1,2,4-TMB (16%), 2,2,4-TMP (15%), isopreno (14%), 1-penteno (12%), etino (11%), 1,2,3-TMB (10%), 1,3-butadieno (6%) y eteno (5%). Muchos de estos compuestos presentan el tráfico como principal fuente de emisión (Guo *et al.*, 2004; Guo *et al.*, 2006; Sauvage *et al.*, 2009).

Para el resto de contaminantes medidos, se observa que los óxidos de nitrógeno, el CO y las partículas muestran niveles de concentración superiores durante los días de la semana, con una reducción del 34% y 19% para NO y NO_2 respectivamente y del 11% para las partículas con tamaño inferior a $10 \mu\text{m}$. Para el CO, el ozono y $\text{PM}_{2.5-1}$ la reducción fue inferior al 5% y para el SO_2 no hubo reducción durante el fin de semana, sino aumento del 2%. Esto pone de manifiesto, de nuevo, que el tráfico es una fuente

muy importante de contaminación en el punto de muestreo, ya que durante los fines de semana, disminuye la concentración de los contaminantes como consecuencia de la menor afluencia de tráfico.

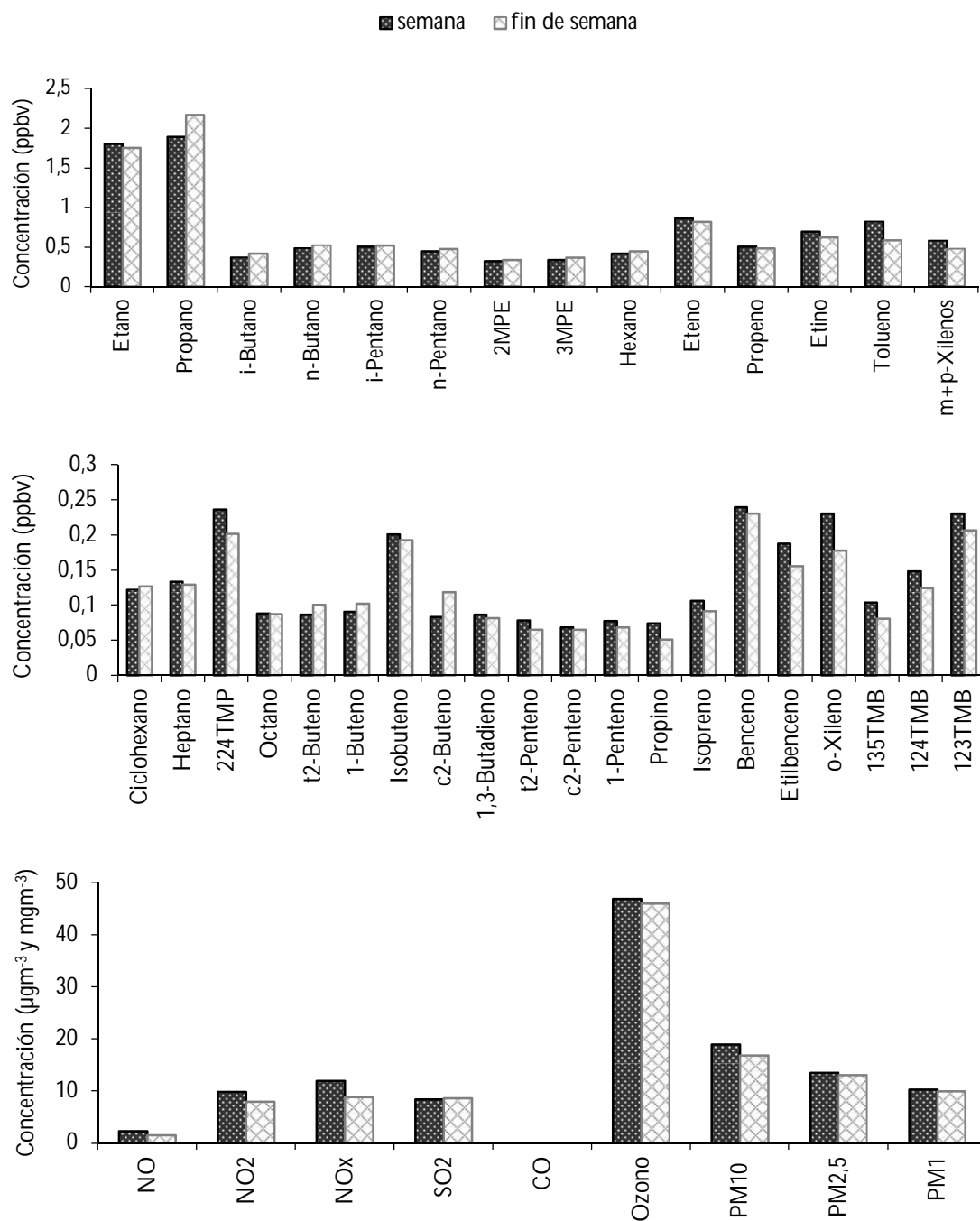


Figura VI.13. Promedios interanuales de los COV, gases y partículas separando días de semana y fines de semana

Si el promedio se realiza anualmente (cada año por separado), los contaminantes que reducen su nivel promedio durante los fines de semana con respecto a la semana son el etano (reducción de un 2-4%), c2-penteno (3-13%), tolueno (24-32%), etilbenceno (12-23%), m+p-xilenos (9-28%), o-xileno (6-46%), 1,3,5-TMB (17-40%), 1,2,4-TMB (12-30%), NO (9-51%) y NO₂ (18-25%).

Y si el promedio se realiza durante cada mes de muestreo también se obtiene que, para la mayoría de contaminantes, los niveles de concentración promedio son superiores durante los días de la semana que durante los fines de semana. A continuación se detallan los contaminantes y durante qué semanas de muestreo se obtuvieron promedios superiores durante el fin de semana.

La mayoría de los COV integrantes de la familia de los alcanos presentaron promedios de concentración superiores durante los fines de semana de septiembre de 2003, enero, abril, julio y agosto de 2004 y octubre del 2008. Los alcanos más ligeros (etano, propano, butanos y pentanos) también presentaron concentraciones medias superiores durante los fines de semana en mayo del 2003 y del 2004 y en noviembre de 2008.

Casi todos los alquenos muestran concentraciones medias más elevadas durante los fines de semana de mayo y septiembre de 2003, enero, abril, mayo, julio y agosto de 2004 y enero y noviembre de 2008.

Los dos alquinos presentan los niveles de concentración media superior durante los fines de semana en comparación con los días de la semana en abril, mayo y julio del 2004 y en enero y noviembre del 2008, además de otros fines de semana por separado. El etino también presentó niveles de concentración medios superiores en mayo y octubre del 2003 y en agosto y octubre del 2008.

Solamente durante los meses de enero y julio del 2004 todos los COV aromáticos presentaron promedios superiores durante los fines de semana. El benceno también presentó niveles superiores durante los meses de marzo, mayo y octubre del 2003, abril, mayo y agosto del 2004 y enero, octubre y noviembre del 2008.

En cuanto a los óxidos de nitrógeno, el NO presentó mayores concentraciones medias durante los fines de semana de junio del 2003, agosto del 2004 y enero, octubre y noviembre del 2008 y el NO₂ durante enero y abril del 2004 y agosto, octubre y noviembre del 2008. El CO presentó medias muy similares durante ambos períodos promediados y el material particulado presentó mayores promedios durante los fines de

semana de los meses de marzo, abril, junio y octubre del 2003, julio del 2004 y enero, agosto, octubre y noviembre del 2008.

De lo expuesto en los párrafos anteriores se concluye que, en general, no se obtiene una pauta en cuanto a meses en los que los promedios son superiores durante los fines de semana para los diferentes contaminantes, aunque hay algunos meses en los que sí se obtiene esta característica para muchos de los compuestos. Por lo que la concentración media semanal puede estar afectada por la mayor densidad de tráfico durante los días de la semana, y los meses en los que el promedio es superior durante los fines de semana seguramente sea debido a fuentes puntuales que aumentaron los niveles de concentración de los contaminantes en esos días.

VI.6 EVOLUCIÓN HORARIA DE COV, GASES Y PARTÍCULAS

Se ha representado las concentraciones de todos los contaminantes en función de la hora del día en gráficos *Box-Whisker* (figuras en el apartado de anexos), con la finalidad de investigar posibles variaciones de tipo cíclico en las concentraciones y asociadas a la intensidad de tráfico en la zona. En estos gráficos, las cajas representan el 50% de la distribución (del cuartil 1 al cuartil 3), la línea horizontal situada en el interior de la caja es la mediana y la cruz roja corresponde a la media. Los extremos superior e inferior de los segmentos, denominados “bigotes”, delimitan los valores normales y se obtienen por la diferencia entre el cuartil superior e inferior multiplicada por 1,5 y sumando o restando este valor a los cuartiles superior o inferior, respectivamente. Todos los datos que no se encuentren dentro de esta distribución se representan fuera de la extensión de los bigotes.

Prácticamente todos los COV (a excepción del propano, hexano, metilpentanos e isopreno), así como otros gases contaminantes como los óxidos de nitrógeno o el monóxido de carbono, presentan el mismo patrón a lo largo del día: aumentan sus niveles de concentración a primeras horas de la mañana, asociado con el incremento de la intensidad de tráfico, posteriormente se aprecia una disminución paulatina de los niveles hacia las horas del mediodía que está relacionada con varios factores (menor afluencia de vehículos, la pérdida de los compuestos por fotoquímica y la mejoría en las condiciones de dispersión) y a última hora de la tarde vuelve a registrarse un aumento de las concentraciones ligeramente mayor que a primeras horas de la mañana debido, de nuevo, a la intensidad del tráfico, al cese de las reacciones fotoquímicas por la ausencia

de luz solar y a unas condiciones de dispersión menores que favorecen la acumulación de contaminantes.

Dos son los motivos que favorecen que el pico de concentración de la tarde sea mayor que el de la mañana. En la parte de descriptiva general de la zona se vio en los gráficos de la intensidad media de vehículos que circulan por la carretera autonómica cercana al punto de muestreo que la mayor intensidad de vehículos ocurre a últimas horas de la tarde, sobre las 19 horas (local) que vienen siendo las 20 o 21 horas UTC dependiendo de la época del año. Por otra parte, la dirección de viento predominante a primeras horas de la mañana tiene componente SE y esta carretera está situada en dirección contraria, por lo que el pico matinal se debe al tráfico proveniente de otras carreteras con menor intensidad de tráfico.

A modo de ejemplo, en la figura VI.14 se muestra la evolución horaria del eteno, el benceno y el NO_2 .

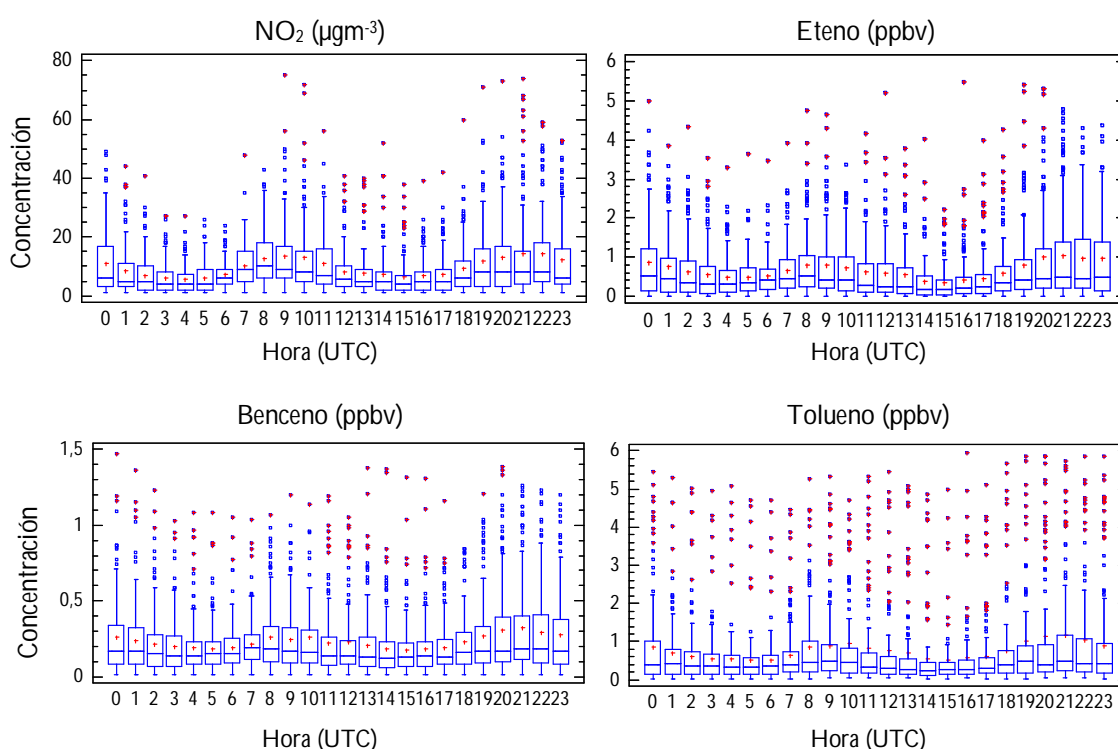


Figura VI.14. Evolución horaria del NO_2 , eteno, benceno y tolueno

El propano, el hexano y los metilpentanos no siguen este perfil horario debido a que sus niveles de concentración están muy influenciados por fuentes de emisión diferentes al tráfico. Los metilpentanos y el hexano muestran concentraciones más elevadas

durante las horas nocturnas y el propano de 11 a 18 horas (UTC) fundamentalmente (figura VI.15).

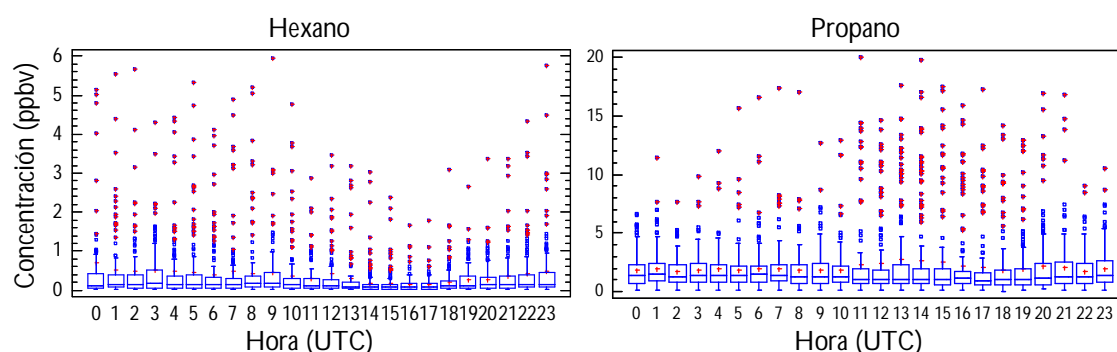


Figura VI.15. Evolución horaria del hexano y del propano

Otro perfil horario diferente es el que sigue el isopreno o el ozono, con máximas concentraciones durante las horas centrales del día, cuando la radiación solar y la temperatura son máximas (figura VI.16).

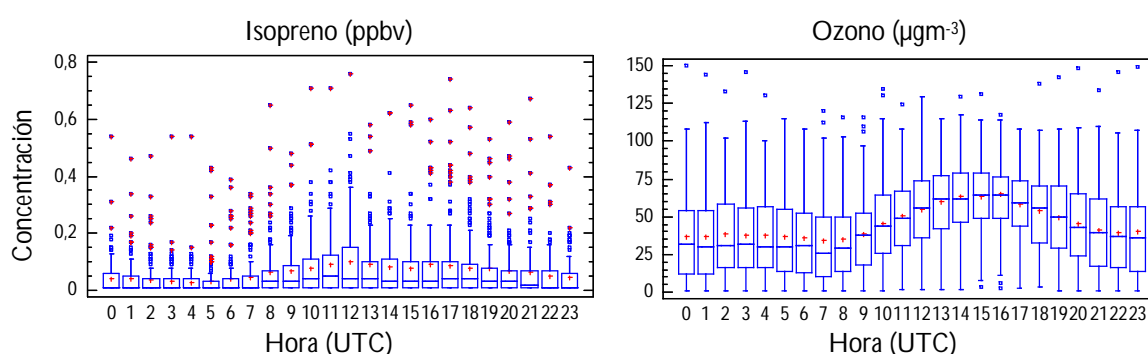


Figura VI.16. Evolución horaria del isopreno y del ozono

VI.7 RELACIONES ENTRE LOS CONTAMINANTES Y LAS VARIABLES METEOROLÓGICAS

Como se ha visto en lo que va de estudio, las variables meteorológicas influyen notablemente en las concentraciones de los contaminantes, ya sea provocando el aumento de éstas o su disminución.

En este apartado se estudiará la influencia que presenta cada una de estas variables en el comportamiento y en los niveles de los diferentes contaminantes.

VI.7.1 TEMPERATURAS Y HUMEDAD RELATIVA

Estas dos variables son inversas, al aumentar una disminuye la otra. Es por ello que se van a estudiar juntas y sólo se hará referencia a la temperatura para no caer en redundancia, ya que la humedad relativa influenciará de forma contraria a la temperatura.

Las semanas de muestreo más calurosas, en cuanto al promedio de la temperatura, fueron las de julio del 2004 y del 2008 (T^a media= 22 °C) y agosto del 2004 y junio del 2008 (T^a media= 21 °C) y las más frías las de febrero del 2004 y enero y febrero del 2008 (T^a media= 10 °C). En la figura VI.17 se presenta la serie temporal de la temperatura a lo largo del periodo de muestreo.

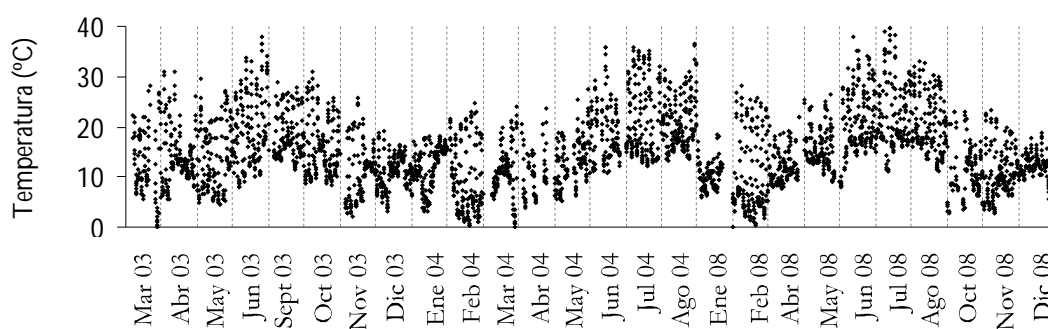


Figura VI.17. Evolución estacional de la temperatura

En cuanto a su perfil diario, la temperatura aumenta desde las 8 de la mañana hasta alcanzar el máximo a las 13:00 (UTC), hora a partir de la cual empieza a disminuir hasta aproximadamente las 22 horas que es cuando comienza a mantenerse más o menos estable hasta las 8 horas del día siguiente (figura VI.18).

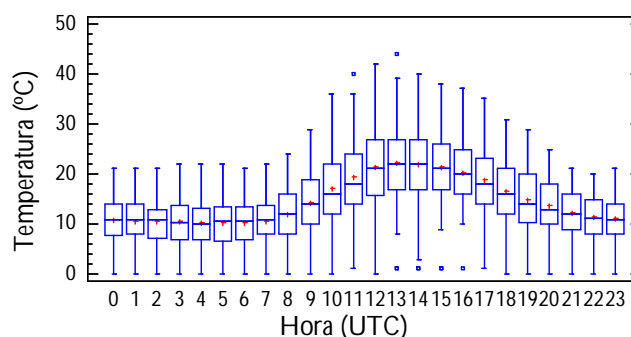


Figura VI.18. Evolución horaria de la temperatura

La temperatura presenta efectos contrarios sobre las concentraciones de los contaminantes. Favorece la emisión de volátiles desde la evaporación y la emisión de COV biogénicos, aumentando las concentraciones de éstos y tiene influencia sobre la cinética de reacción favoreciendo los procesos de destrucción fotoquímica. Además, determina la altura de la capa de mezcla que influye en las condiciones de dispersión de los contaminantes una vez liberados a la atmósfera.

En lo que se refiere a la evaporación, un claro ejemplo lo presentan el propano y el propeno, que ven incrementadas sus concentraciones en ciertas muestras a medida que aumenta la temperatura ambiental. Pero no siempre la temperatura y las concentraciones de éstos van relacionadas como puede observarse en la figura VI.19, donde los dos últimos días de muestreo de la semana de junio de 2003, a pesar de que la temperatura fue superior que durante el resto de la semana, los niveles de propano y propeno no parecen verse afectados, por lo que alguna otra variable tuvo que afectar a las concentraciones de éstos.

Como se ha dicho en apartados anteriores, el propano está almacenado en un tanque cercano que pertenece a un bloque de edificios que lo utiliza como combustible para la calefacción. Y dado que el propeno presenta el mismo perfil, pero a concentraciones mucho menores, seguramente llegase al punto de muestreo mezclado con el propano.

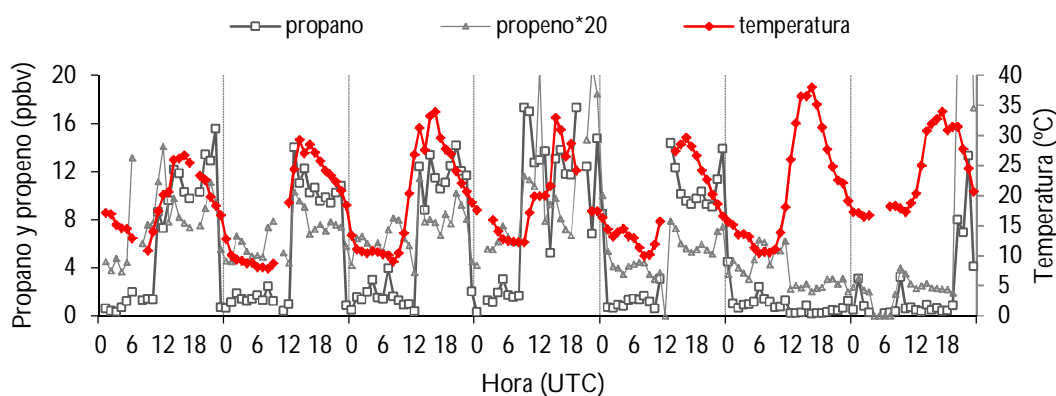


Figura VI.19. Evolución horaria del propano, propeno y la temperatura durante junio del 2003

A pesar de que otros COV pueden verse afectados e incrementarse sus niveles de concentración al emitirse a partir de la evaporación de combustibles o disolventes, no se encontró ningún otro perfil idéntico al de la temperatura.

Otra de las relaciones claras con la temperatura la presenta el isopreno. La emisión del isopreno a través de las hojas de la vegetación está relacionado con los efectos de la

temperatura y la termotolerancia parece la principal ventaja de la liberación de éste, aunque también protege la planta contra el ozono (Sarkey *et al.*, 2008). Aparentemente no todas las plantas emiten este COV (Pacífico *et al.*, 2009) y en términos de inventario mundial, las plantaciones de rápido crecimiento de robles, álamos y eucaliptos son las mayores emisoras de isopreno (Calfapietra *et al.*, 2009).

Durante el período de muestreo, las concentraciones de isopreno estuvieron muy relacionadas con la temperatura, aumentando las concentraciones de éste durante los meses en los que las temperaturas fueron superiores y durante las horas intermedias del día. En la figura VI.20 se representa la concentración del isopreno y la temperatura durante una semana de muestreo del verano de 2008.

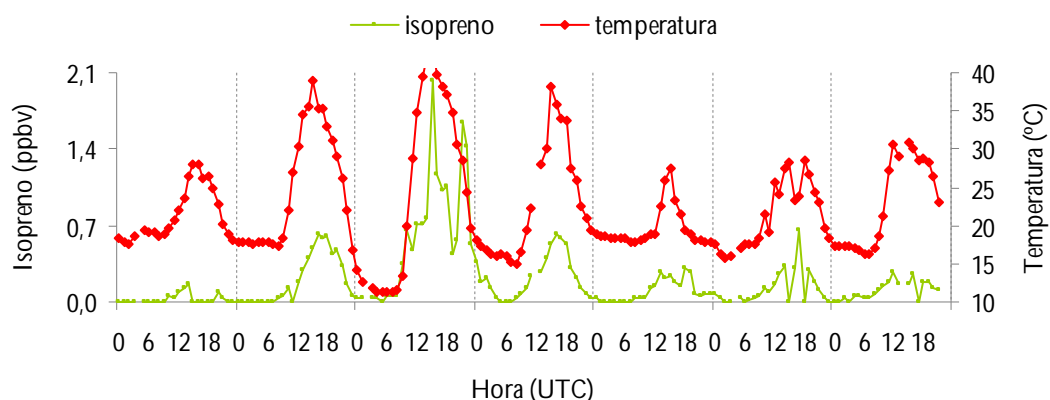


Figura VI.20. Evolución horaria del isopreno y la temperatura durante el mes de julio del 2008

A la vista de la representación de la dispersión de las concentraciones de isopreno frente a la temperatura durante todo el período de muestreo (figura VI.21), también se aprecia que a temperaturas más elevadas, propias de la primavera y el verano, se incrementan los niveles de concentración del isopreno; sin embargo, la concentración de éste permanece casi constante por debajo de 0,25 ppbv cuando la temperatura del aire ambiente está por debajo de los 15 °C. Esta relación entre el isopreno y la temperatura ya se ponía de manifiesto en el cálculo de los promedios mensuales: en el mes de julio de 2008 se obtuvo la mayor temperatura media y la mayor concentración media de isopreno.

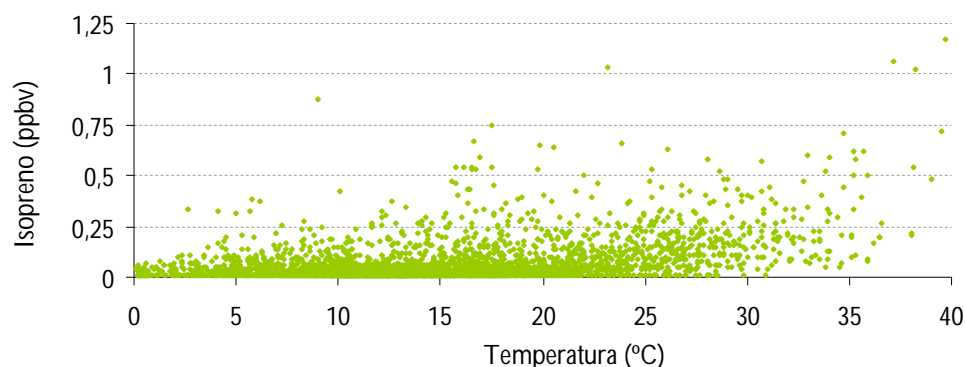


Figura VI.21. Relación entre la concentración de isopreno y la temperatura

VI.7.2 RADIACIÓN SOLAR

La radiación solar fue mínima durante los meses de invierno y máxima en los meses centrales del año como puede observarse en la figura VI.22.

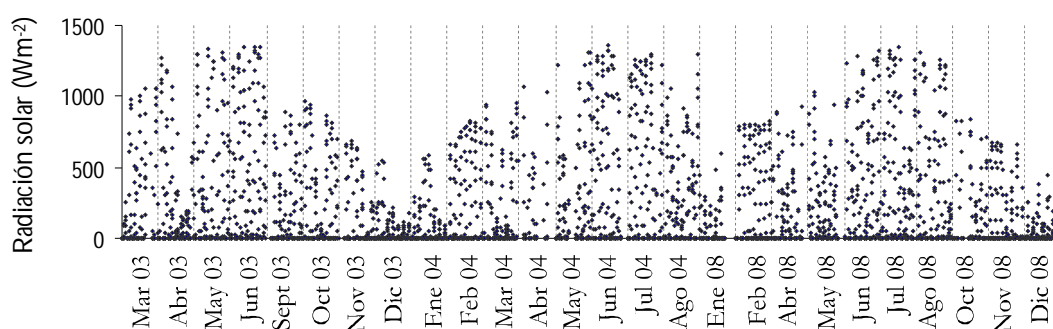


Figura VI.22. Evolución estacional de la radiación solar

En cuanto al perfil diario, fue idéntico al de la temperatura y la máxima radiación solar se produjo hacia las horas del mediodía (12-14 horas UTC) siendo nula durante las noches (figura VI.23).

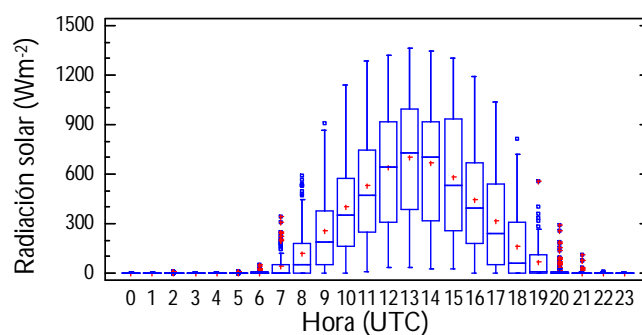


Figura VI.23. Evolución horaria de la radiación solar

Al igual que ocurre con la temperatura, la radiación solar también presenta dos efectos contrarios en lo referente a la influencia en la concentración de contaminantes. Los COV biogénicos se liberan en condiciones de elevada radiación solar y tanto los COV no biogénicos como los óxidos de nitrógeno disminuyen su concentración al aumentar la radiación solar como consecuencia de las reacciones fotoquímicas que sufren para formar ozono (figura VI.24). Con el término COV antropogénico se hace referencia a la suma de todos los COV a excepción del isopreno que es el COV biogénico.

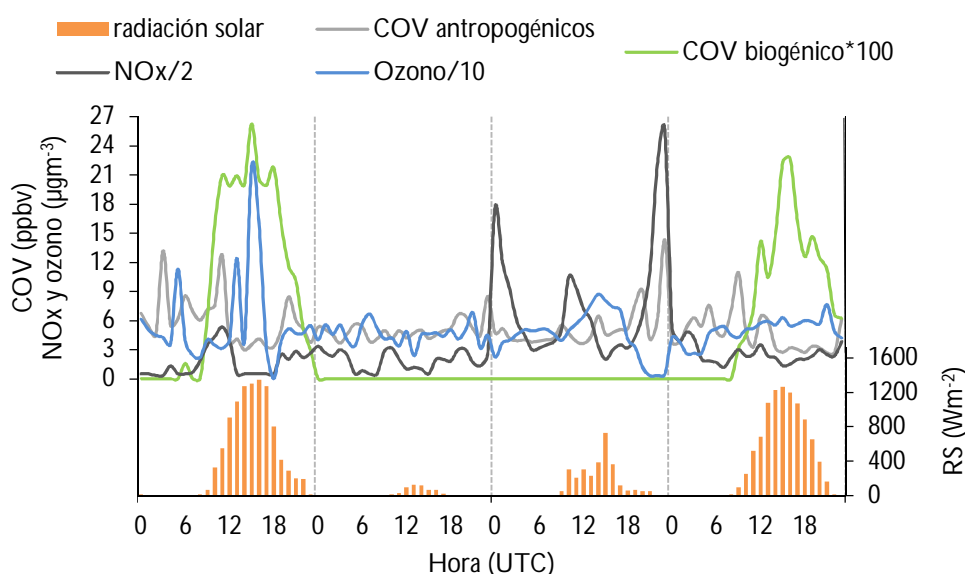


Figura VI.24. Relación entre los COV, NO_x y ozono con la radiación solar, durante diferentes días del período de muestreo

VI.7.3 DIRECCIÓN Y VELOCIDAD DEL VIENTO

La zona de muestreo está influenciada por un sistema de vientos local. La ocurrencia de los vientos en horas de la noche y primeras horas del día la presentan las brisas de tierra con una dirección predominante del SE y en el transcurso del día es la dirección N la predominante, siendo la velocidad del viento menor durante las noches (figura VI.25).

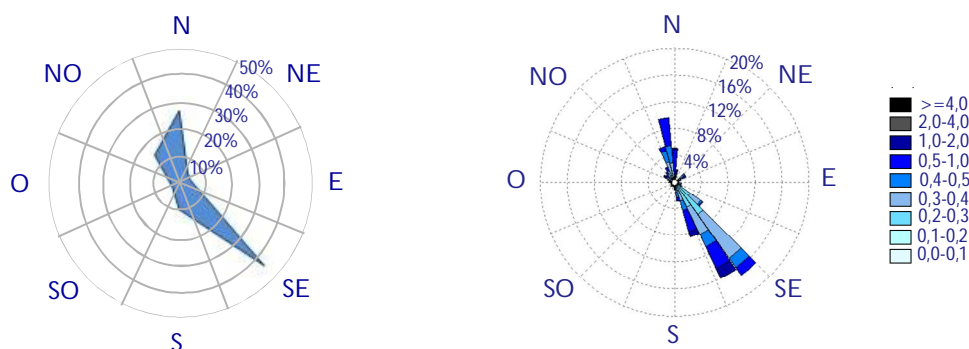


Figura VI.25. Dirección de viento predominante (°) y frecuencia de la velocidad de viento (ms^{-1})

El comportamiento estacional de la dirección de viento se muestra en la figura VI.26. La dirección SE es predominante en casi todo el período de muestreo, principalmente en los meses fríos. Durante la época veraniega la componente N también tiene mucha influencia.

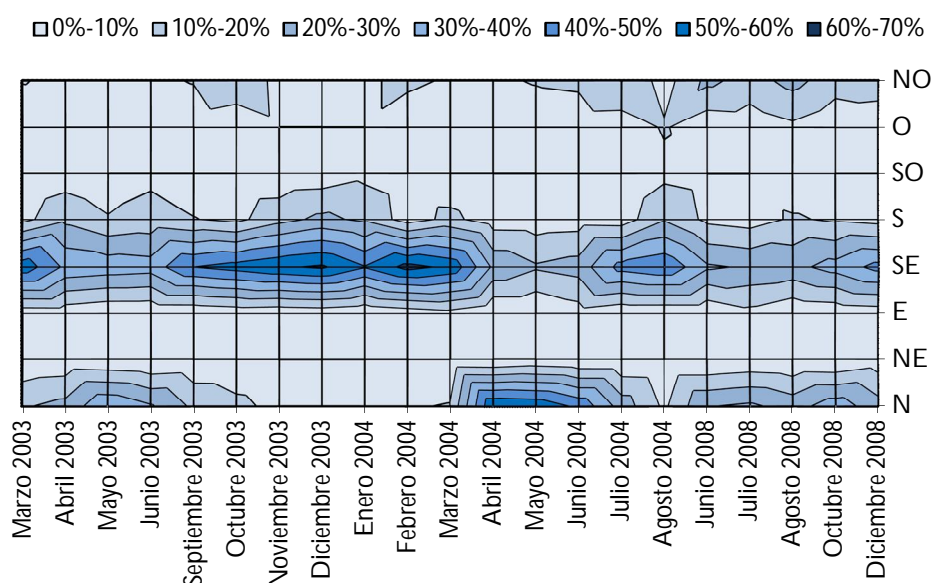


Figura VI.26. Dirección de viento predominante durante las distintas semanas de muestreo

A efectos de un día, se repiten cíclicamente las componentes de la dirección, con procedencia del SE y menores velocidades durante las noches y N durante las horas diurnas, con aumento de la velocidad hasta las horas centrales del día (figura VI.27). Las horas de cambio entre ambas direcciones varían de unas estaciones a otras tal como se explicó en el apartado V.2.1 de parámetros meteorológicos, dentro del capítulo V de descriptiva general de la zona.

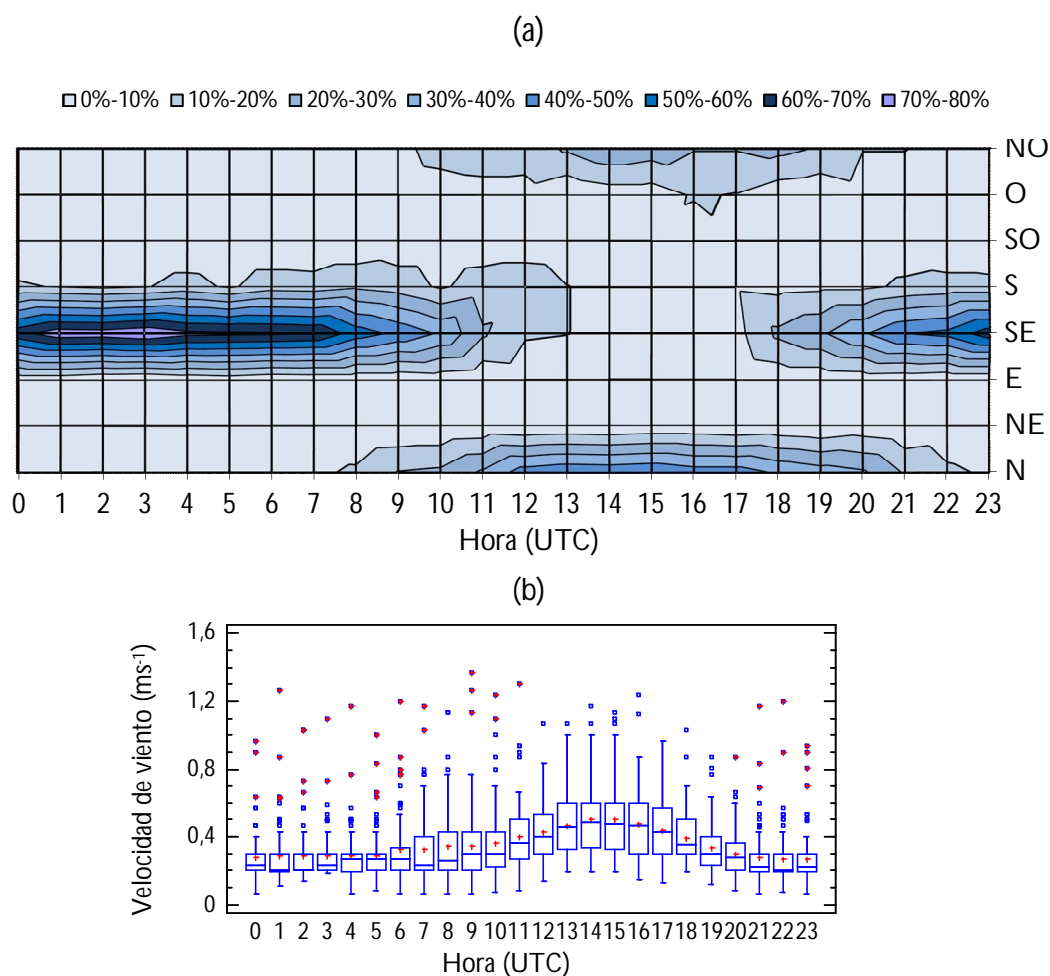


Figura VI.27. Perfiles horarios de (a) la dirección y (b) velocidad del viento

Para analizar la existencia de fuentes fijas que impacten en el punto de muestreo se ha representado la dispersión de contaminantes frente a la dirección de viento (figura VI.28). De antemano ya se sabe que la dirección de viento juega un papel importante en los niveles de algunos contaminantes que proceden de fuentes fijas como las que emiten propano o hexano y los respectivos isómeros de éstos.

Para la mayoría de contaminantes no se ha representado la totalidad de datos sino que se ha reducido la escala de concentraciones porque debido al comportamiento cíclico que presenta la dirección de viento lo único que se apreciaba era una multitud de puntos provenientes de las direcciones predominantes. Y aún habiendo reducido la escala es muy difícil asignar la localización de fuentes fijas que impacten en el punto de muestreo debido a que las dos direcciones predominantes son las que toman los contaminantes.

Para todos los contaminantes, sin excepción, se registran concentraciones elevadas de la dirección SE (112,5-157,5°) que se corresponde con la dirección de viento predominante durante las noches y primeras horas del día. Por lo que toda contaminación que se produzca en esa dirección es arrastrada hacia el punto de muestreo, lo que hace inmensamente difícil asignar fuentes fijas de contaminantes. Debido al perfil nocturno que presentaron el hexano y metilpentanos, a diferencia de los demás COV, con un número elevado de concentraciones anormalmente altas de éstos durante las noches, llevó a pensar en la existencia de una instalación situada en la dirección SE de producción continua en el tiempo, sin interrupción nocturna y que emitiese esos compuestos. Se concluyó que la emisora de tales COV era una fábrica, situada no muy lejos del punto de muestreo, dedicada a la molturación y refinado de semillas oleaginosas que utilizaba hexano técnico para la extracción del aceite de la materia prima.

La otra dirección para la que todos los contaminantes también presentan elevados niveles de concentración es NO-N (292,5-22,5°), que es otra de las direcciones predominantes de la zona. Para el propano sí se observa a partir de su rosa de viento, que puede existir una fuente fija en dirección N, con elevadas concentraciones correspondientes a muestras recogidas por las tardes, de la que ya se ha hablado en apartados anteriores.

El SO₂ es otro de los contaminantes que representado en la rosa indica que en la dirección N-NO existe alguna fuente potencial de este contaminante porque presenta niveles de concentración muy elevados. En esa dirección se encuentran ubicadas numerosas industrias cerca de la ciudad de la Coruña.

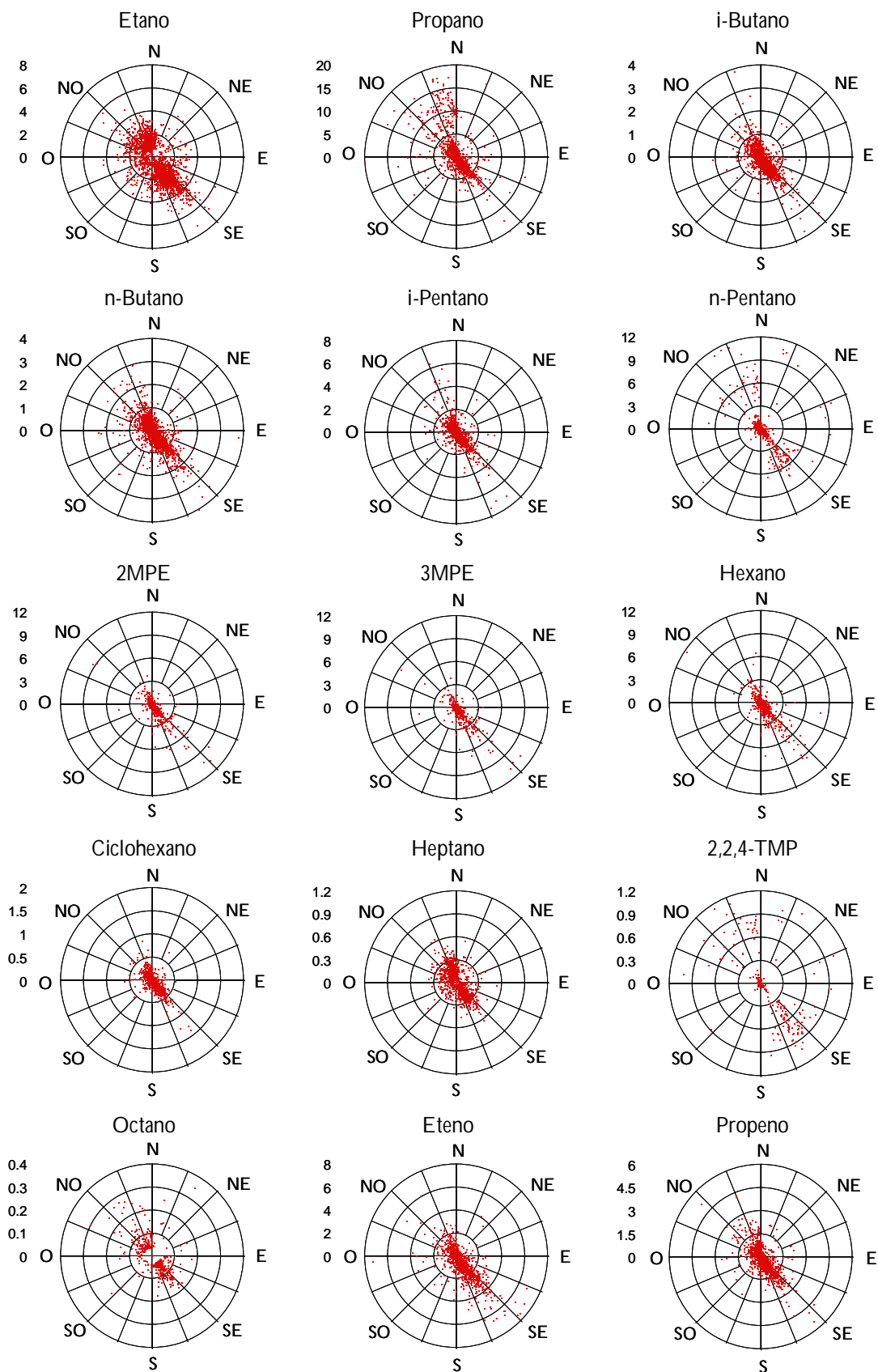


Figura VI.28. Dispersión de contaminantes según la dirección de viento

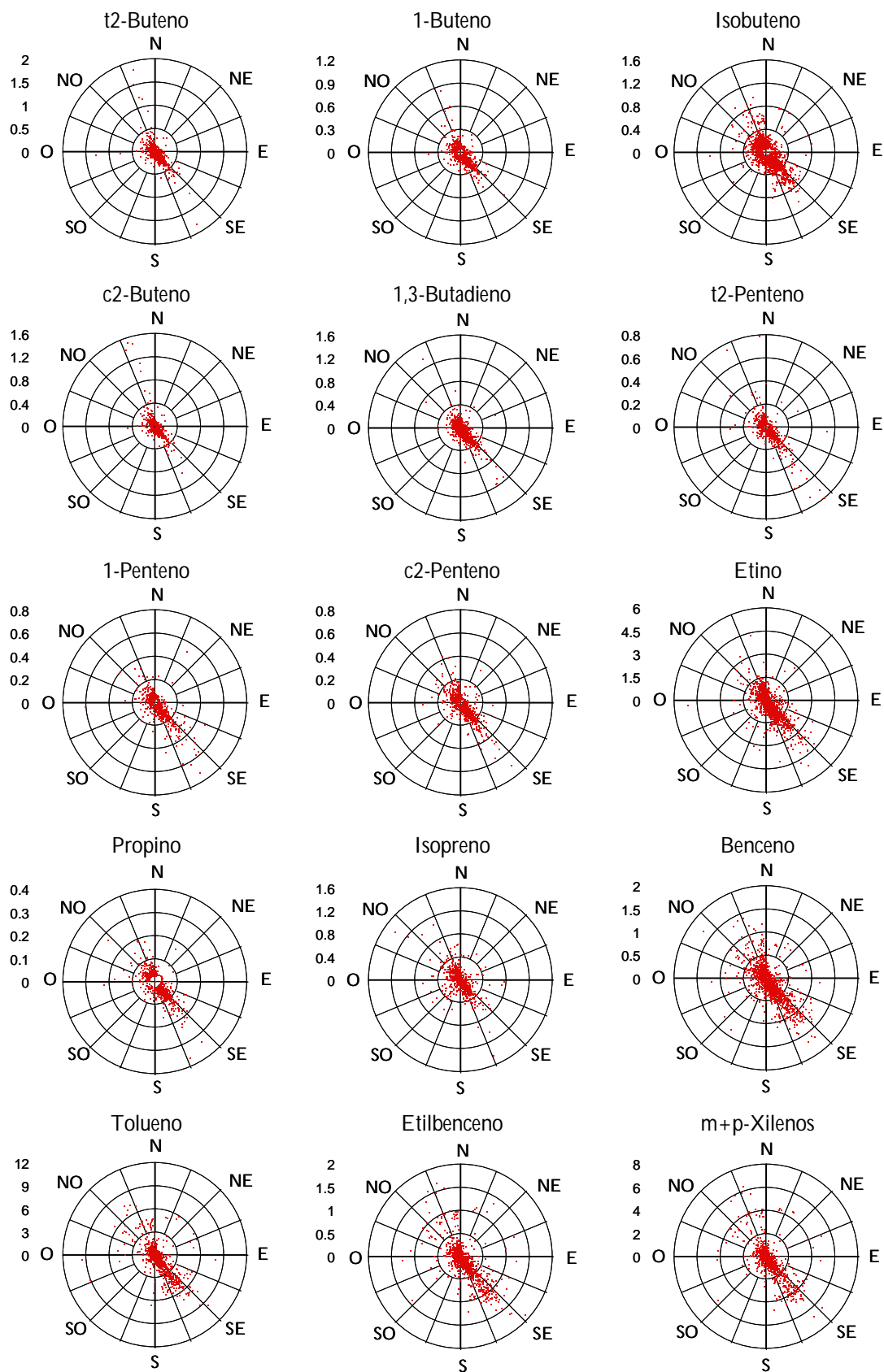


Figura VI.28. Dispersión de contaminantes según la dirección de viento (continuación)

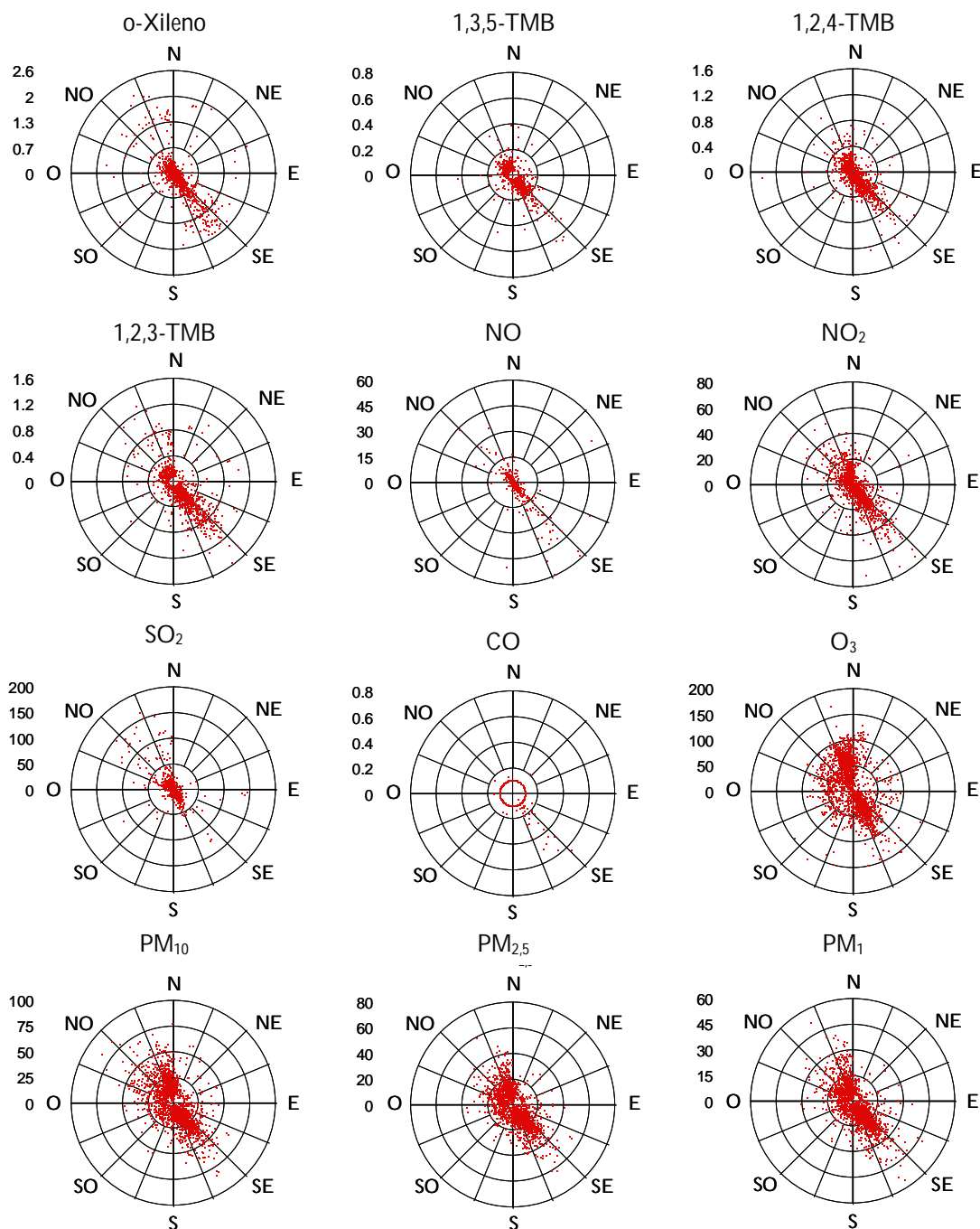


Figura VI.28. Dispersión de contaminantes según la dirección de viento (continuación)

A pesar de la poca información que se extrae de estas rosas de contaminantes en cuanto a la localización de fuentes fijas, se sabe de la existencia de algunas de ellas mediante la realización de gráficos de evolución horaria en los que se representan las evoluciones de los contaminantes y la dirección de viento.

Por ejemplo, el propano y el propeno incrementaban sus niveles a medida que aumentaba la temperatura ambiental pero también están muy relacionados con la dirección del viento. Ambos contaminantes incrementan sus concentraciones cuando el viento proviene de dirección norte. Como ya se ha manifestado anteriormente, altas concentraciones de propano y de su isómero provienen de un bloque de edificios situado al lado del punto de muestreo.

En la gráfica del perfil de estos compuestos con la temperatura se veía como durante los dos últimos días de muestreo a pesar de que la temperatura era considerablemente superior al resto de los días, las concentraciones de propano y propeno no se veían afectadas. La respuesta a esta cuestión aparece en la gráfica de la figura VI.29 en la cual los dos últimos días la dirección de viento no tuvo componente norte, en donde se ubican los tanques de almacenamiento de propano de los edificios próximos al punto de muestreo.

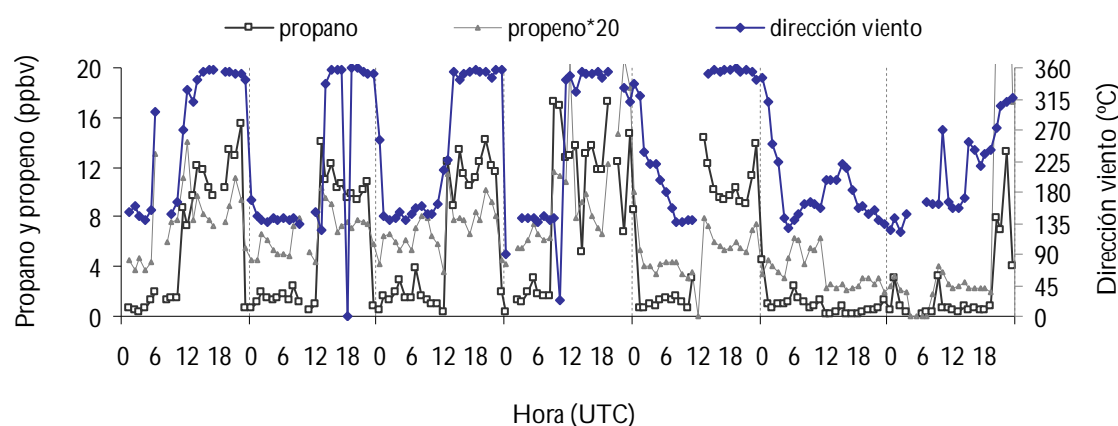


Figura VI.29. Evolución horaria del propano, del propeno y de la temperatura ambiente

VI.8 CORRELACIONES

Debido a que un origen común se puede asignar a dos compuestos bien correlacionados, se estudian las correlaciones entre compuestos para confirmar posibles fuentes comunes de los mismos.

Las causas por las que dos compuestos presenten bajas correlaciones pueden ser tres: (a) que no tengan la misma fuente o que uno de ellos tenga una fuente adicional; (b) que teniendo la misma fuente, la emisión en el tiempo no sea homogénea o (c) que presenten distinto comportamiento con respecto a fenómenos de dispersión y degradación (Fernández-Villarrenaga, 2002).

Para calcular las correlaciones se tomaron los valores inferiores al límite de cuantificación como la mitad de este límite. Los coeficientes de correlación entre los diferentes COV para el período entero de muestreo se muestran en la tabla VI.11 y se han resaltado en color rojo los coeficientes iguales o superiores a 0,80. Además de realizar cálculos para la totalidad de los datos también se han calculado los coeficientes de correlación separando los meses de primavera-verano (mayo-septiembre) con un número de muestras de 1.656, de los de otoño-invierno (N= 2.167) y se han separado también variables entre el día (de las 7 a las 19 horas) (N=2.039) y la noche (de las 20:00 a las 6:00) (N=1.784), para poder distinguir posibles fuentes de carácter estacional o diario.

Los resultados obtenidos se resumen por grupos de compuestos y/o por familias de COV para los que se obtuvieron los mejores coeficientes de correlación, y se entenderá por las palabras “se correlacionan” que los coeficientes de correlación fueron superiores a 0,80.

La mayoría de los alcanos no ramificados no se correlacionaron con otros COV en el período interanual ni separando período frío de cálido, como es el caso del etano, propano, heptano y octano. Los demás alcanos se correlacionaron con COV de su misma familia o con COV pertenecientes a la familia de los alquenos o alquinos.

Los butanos se correlacionaron muy bien entre sí ($r^2=0,87-0,89$) manteniendo el mismo coeficiente de correlación durante todos los períodos estudiados.

Los pentanos presentaron estacionalidad en los coeficientes de correlación, obteniéndose un coeficiente de correlación muy elevado entre ellos en la estación cálida con respecto a la estación fría ($r^2=0,90$ frente a $r^2=0,37$) lo que indica que la evaporación de los mismos es una fuente muy importante de estos compuestos en verano. En verano no se correlacionaron tan bien con ningún otro COV, pero en el período interanual y en invierno se correlacionaron con otros: el i-pentano se correlaciona con los alquenos t2 y c2-butenos, t2 y 1-pentenos y con el propino y el n-pentano con el 2,2,4-TMP. Durante las horas nocturnas se mantienen estas correlaciones pero durante el día solamente se correlacionan el i-pentano con el c2-buteno y el n-pentano con el 2,2,4-TMP.

Los trimetilpentanos presentaron coeficientes de correlación muy elevados entre sí durante todos los períodos estudiados ($r^2=0,98-0,99$) lo que indica la existencia de una misma fuente o varias fuentes, pero comunes para ambos, y un poco más bajos con el hexano, que varían un poco según el período que se estudie y que conlleva a que éste

presenta alguna fuente adicional a los otros dos. Así, los mayores coeficientes se obtuvieron para la variable primavera-verano ($r^2=0,93-0,94$) *versus* otoño-invierno ($r^2=0,80-0,81$) y para la variable día ($r^2=0,85-0,86$) frente a la variable noche ($r^2=0,81-0,82$). Esta última comparación sorprende un poco ya que se sabe de antemano que las horas a las cuales llegan al punto de muestreo los niveles más elevados de estos COV desde la fábrica de molturación y refino son las nocturnas. La forma de desenmascarar este resultado es combinar ambas variables para el estudio, es decir, estudiar las variables día y noche de cada uno de los períodos estacionales. De esta forma los mayores coeficientes de correlación se obtuvieron durante las noches estivales ($r^2=0,97-0,98$) y durante las horas diurnas de la época más fría del año ($r^2=0,86-0,88$) pudiendo concluir que durante las noches de verano la emisión de estos COV se vio favorecida por la mayor temperatura que en las noches de invierno y que durante el invierno otras fuentes de estos compuestos se hicieron tan importantes como la emisión desde la fábrica o más probablemente, que debido a que el régimen de vientos en invierno es predominante en la dirección de ubicación de la fábrica, pudo arrastrar estos contaminantes durante más horas diurnas que en verano.

En cuanto a la familia de los alquenos, el propeno y el 1,3-butadieno no se correlacionaron con ningún COV en ninguno de los períodos estudiados.

El eteno solamente se correlacionó con el etino en invierno ($r^2=0,82$) y con el benceno en verano ($r^2=0,80$).

Para los t2 y c2-butenos se obtuvieron buenos coeficientes de correlación durante todos los períodos de cálculo, y entre estos, los t2 y 1-pentenos el i-pentano y el propino durante el período interanual ($r^2=0,89-0,99$), el invierno ($r^2=0,93-0,99$) y las noches ($r^2=0,94-1,00$).

De los alquinos ya se ha hablado anteriormente, el etino se correlacionó con el eteno únicamente durante el invierno y el propino se correlacionó con algunos butenos y pentenos.

El isopreno no se correlacionó con ningún otro COV en ninguno de los estudios realizados, por lo que se mantiene que el origen de éste es biogénico y no antropogénico.

En la familia de los aromáticos, los trimetilbencenos raramente se correlacionaron con los demás aromáticos, solamente durante la primavera-verano se correlacionó el 1,2,4-TMB con los compuestos del grupo TEX.

En cuanto al grupo TEX, se correlacionaron bastante bien entre todos ellos, a excepción del o-xileno que no en todos los estudios presentó coeficientes de correlación mayores de 0,80. En cuanto al benceno, se correlacionó con los TEX en casi todos los períodos estudiados, pero con menores coeficientes de correlación que entre ellos mismos.

Los coeficientes de correlación para el tolueno, el etilbenceno y los m+p-xilenos fueron muy buenos en el período interanual ($r^2=0,91-0,98$) y en el período frío y las noches. Sin embargo, el o-xileno solamente se correlacionó con ellos durante el período cálido y durante las noches del período frío ($r^2=0,82-0,98$). El benceno se correlaciona bien con los demás durante el período interanual ($r^2=0,80-0,82$) y durante las noches del período frío, con coeficientes de correlación entre 0,83 y 0,88.

Los menores coeficientes de correlación entre el grupo BTEX se obtuvieron durante el período cálido y las horas diurnas, no correlacionándose ni el benceno ni el o-xileno con los demás. El perfil estacional se debe a que, además de ser compuestos emitidos por el tráfico, también tienen otras fuentes de emisión como la evaporación de combustibles, disolventes o pinturas que se ven favorecidas en épocas de mayor temperatura y el perfil diario se debe a que las actividades que desprenden estos compuestos se realizan preferentemente durante el día y por la noche las condiciones de dispersión, que son iguales para todos ellos, predominan sobre las fuentes de emisión.

Tabla VI.11. Coeficientes de correlación para el muestreo interanual de COV

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)	(32)	(33)	(34)	
(1) Etano	1																																		
(2) Propano	0.32	1																																	
(3) i-Butano	0.52	0.38	1																																
(4) n-Butano	0.57	0.40	0.89	1																															
(5) i-Pentano	0.24	0.22	0.50	0.63	1																														
(6) n-Pentano	0.33	0.14	0.35	0.44	0.40	1																													
(7) 2MPE	0.29	0.18	0.27	0.30	0.27	0.22	1																												
(8) 3MPE	0.27	0.17	0.24	0.26	0.19	0.18	0.99	1																											
(9) Hexano	0.21	0.13	0.22	0.23	0.16	0.26	0.83	0.82	1																										
(10) Ciclohexano	0.42	0.30	0.58	0.59	0.38	0.55	0.43	0.40	0.44	1																									
(11) Heptano	0.09	0.01	0.20	0.20	0.14	0.45	0.05	0.03	0.12	0.40	1																								
(12) 2,2,4-TMP	0.23	0.04	0.14	0.20	0.17	0.92	0.13	0.11	0.21	0.42	0.45	1																							
(13) Octano	0.30	0.13	0.29	0.35	0.20	0.49	0.13	0.10	0.14	0.43	0.41	0.45	1																						
(14) Eteno	0.74	0.37	0.59	0.58	0.26	0.24	0.32	0.30	0.24	0.56	0.15	0.13	0.27	1																					
(15) Propeno	0.17	0.14	0.16	0.19	0.17	0.20	0.10	0.08	0.09	0.18	0.09	0.16	0.16	0.16	1																				
(16) i2-Buteno	0.24	0.21	0.59	0.64	0.94	0.33	0.27	0.20	0.15	0.38	0.11	0.12	0.16	0.30	0.16	1																			
(17) 1-Buteno	0.59	0.35	0.75	0.77	0.70	0.44	0.35	0.30	0.27	0.62	0.21	0.24	0.30	0.75	0.21	0.76	1																		
(18) Isobuteno	0.50	0.28	0.56	0.59	0.46	0.70	0.27	0.23	0.25	0.62	0.51	0.62	0.48	0.63	0.20	0.48	0.72	1																	
(19) c2-Buteno	0.16	0.17	0.40	0.50	0.97	0.28	0.23	0.15	0.11	0.24	0.06	0.08	0.11	0.17	0.14	0.95	0.64	0.36	1																
(20) 1,3-Butadieno	0.60	0.31	0.49	0.50	0.27	0.36	0.25	0.23	0.23	0.55	0.13	0.29	0.30	0.73	0.17	0.28	0.65	0.58	0.17	1															
(21) i2-Penteno	0.13	0.15	0.29	0.42	0.95	0.28	0.22	0.14	0.10	0.22	0.07	0.11	0.11	0.13	0.14	0.89	0.56	0.33	0.98	0.14	1														
(22) c2-Penteno	0.41	0.28	0.51	0.53	0.34	0.54	0.45	0.42	0.50	0.82	0.34	0.44	0.40	0.53	0.18	0.35	0.57	0.60	0.22	0.51	0.20	1													
(23) 1-Penteno	0.13	0.16	0.30	0.43	0.94	0.24	0.22	0.14	0.10	0.23	0.06	0.07	0.09	0.15	0.14	0.89	0.56	0.32	0.97	0.15	0.98	0.21	1												
(24) Etino	0.63	0.24	0.54	0.51	0.23	0.19	0.22	0.21	0.18	0.59	0.17	0.10	0.20	0.75	0.12	0.27	0.62	0.48	0.14	0.64	0.11	0.48	0.13	1											
(25) Propino	0.11	0.14	0.28	0.41	0.94	0.25	0.22	0.14	0.10	0.20	0.05	0.08	0.09	0.12	0.13	0.89	0.54	0.31	0.98	0.13	0.99	0.19	0.99	0.10	1										
(26) Isopreno	-0.05	0.11	0.17	0.17	0.26	0.11	0.11	0.08	0.10	0.26	0.10	0.04	0.10	0.17	0.05	0.23	0.24	0.23	0.22	0.21	0.23	0.20	0.24	0.13	0.23	1									
(27) Benceno	0.68	0.28	0.57	0.59	0.36	0.61	0.29	0.26	0.28	0.67	0.29	0.53	0.42	0.76	0.20	0.36	0.74	0.76	0.25	0.72	0.23	0.62	0.22	0.69	0.20	0.16	1								
(28) Tolueno	0.54	0.30	0.50	0.52	0.29	0.69	0.31	0.28	0.32	0.71	0.37	0.63	0.47	0.67	0.20	0.29	0.64	0.76	0.17	0.64	0.16	0.69	0.15	0.55	0.13	0.20	0.80	1							
(29) Etilbenceno	0.54	0.28	0.51	0.53	0.30	0.74	0.31	0.28	0.34	0.76	0.39	0.68	0.50	0.65	0.20	0.28	0.63	0.78	0.16	0.66	0.16	0.73	0.15	0.57	0.13	0.22	0.82	0.91	1						
(30) m+p-Xilenos	0.51	0.25	0.47	0.49	0.28	0.79	0.30	0.27	0.33	0.72	0.41	0.75	0.51	0.60	0.20	0.27	0.60	0.79	0.15	0.63	0.15	0.71	0.14	0.51	0.12	0.18	0.82	0.90	0.98	1					
(31) o-Xileno	0.33	0.15	0.30	0.31	0.19	0.55	0.18	0.16	0.20	0.48	0.28	0.54	0.37	0.42	0.14	0.18	0.46	0.60	0.10	0.47	0.10	0.46	0.09	0.35	0.08	0.11	0.74	0.62	0.64	0.66	1				
(32) 1,3,5-TMB	0.42	0.18	0.43	0.41	0.21	0.27	0.19	0.17	0.15	0.49	0.25	0.20	0.44	0.59	0.12	0.23	0.49	0.53	0.13	0.49	0.11	0.44	0.13	0.53	0.11	0.15	0.56	0.55	0.63	0.57	0.43	1			
(33) 1,2,4-TMB	0.55	0.35	0.55	0.54	0.29	0.43	0.29	0.26	0.24	0.69	0.27	0.34	0.45	0.75	0.17	0.31	0.64	0.69	0.18	0.64	0.16	0.64	0.18	0.62	0.15	0.21	0.71	0.74	0.79	0.74	0.51	0.77	1		
(34) 1,2,3-TMB	0.39	0.24	0.43	0.44	0.21	0.62	0.29	0.28	0.32	0.61	0.28	0.57	0.36	0.53	0.15	0.19	0.49	0.61	0.10	0.57	0.10	0.58	0.10	0.46	0.08	0.24	0.67	0.71	0.79	0.78	0.51	0.51	0.62	1	

La tabla VI.12 recoge un resumen de los COV mejor correlacionados durante los diferentes estudios realizados, para alguno de los cuales se ha encontrado una cierta estacionalidad en los coeficientes de correlación o diferente comportamiento diario.

Tabla VI.12. Coeficientes de correlación más destacados entre diferentes COV (TMP=trimetilpentanos; Hex= hexano)

	Butanos	Pentanos	TMP	Hex/TMP	TEX		B/TEX
					T, E y m+p-X	o-X	
Interanual	0,89	0,40	0,99	0,82-0,83	0,91-0,98	0,62-0,66	0,80-0,82
Período Frío	0,88	0,37	0,99	0,80-0,81	0,90-0,98	0,59-0,63	0,80-0,83
Período Cálido	0,87	0,90	0,98	0,93-0,94	0,88-0,94	0,89-0,95	0,73-0,81
Día	0,89	0,48	0,99	0,85-0,86	0,89-0,97	0,52-0,55	0,73-0,80
Noche	0,88	0,48	0,99	0,81-0,82	0,92-0,98	0,91-0,98	0,83-0,86
Frío/día	0,90	0,46	0,99	0,86-0,88	0,89-0,98	0,49-0,52	0,75-0,79
Frío/noche	0,88	0,46	0,99	0,76-0,78	0,92-0,99	0,91-0,98	0,83-0,88
Cálido/día	0,87	0,89	0,98	0,75-0,76	0,81-0,91	0,82-0,95	0,66-0,79
Cálido/noche	0,87	0,93	0,97	0,97-0,98	0,91-0,94	0,94-0,96	0,75-0,84

En cuanto a las correlaciones con el resto de contaminantes gaseosos y partículas se realizaron los mismos estudios que para los COV y de forma separada entre los COV y cada contaminante o grupo de contaminantes, debido al diferente número de datos existente de cada uno.

Los coeficientes de correlación obtenidos fueron muy bajos, por lo que en este caso se considerarán los coeficientes de correlación mayores o iguales a 0,45.

Los óxidos de nitrógeno entre ellos no presentan un coeficiente de correlación elevado debido a que, en primer lugar, la mayor parte del parque automovilístico utiliza combustible diésel por lo que emiten principalmente NO₂ y en segundo lugar, el NO que pueda ser emitido por el tráfico es rápidamente convertido a NO₂ vía destrucción de ozono. Entre los COV y los NO_x se obtuvieron mejores coeficientes de correlación con el dióxido de nitrógeno que con el monóxido de nitrógeno y los menores coeficientes de correlación se obtuvieron para los compuestos de los que ya se conoce la existencia de fuentes fijas como el propano y el propeno, el hexano y los

trimetilpentanos y para el isopreno cuya fuente es biogénica o para muchos de los COV cuyos niveles de concentración por debajo del LC supusieron un porcentaje muy elevado.

Es de destacar que el eteno es el único COV que mantuvo buenos coeficientes de correlación con ambos óxidos de nitrógeno en todos los períodos, a excepción del verano. A medida que los coeficientes del eteno con el NO se hacen más grandes, menores se hacen los que mantiene con el NO₂ y viceversa. En primavera-verano el único COV que mantuvo un coeficiente de correlación superior a 0,45 fue el tolueno, solamente con el NO₂. Sorprende que sea el tolueno el que mantiene esta correlación ya que en verano es más frecuente que haya emisiones de tolueno por evaporación desde disolventes, pinturas, barnices o combustibles, lo que nos puede indicar que la evaporación de este compuesto no es muy probable que ocurra cerca del punto de muestreo y que los niveles de éste se deban fundamentalmente a las emisiones de tráfico u otras fuentes como la combustión.

Los COV que presentaron buenas correlaciones con el NO₂ en todos los períodos, exceptuando el verano, y que por tanto pueden tener al tráfico como una de las principales fuentes fueron el etano, el eteno, el etino, el grupo BTEX (a excepción del o-xileno) y los trimetilbencenos. Otros COV como el 1-penteno, iso, c2 y 1-butenos, 1,3-butadieno y propino mantuvieron elevados coeficientes de correlación pero no en todos los períodos citados.

Con el dióxido de azufre no se correlacionó ninguno de los volátiles en ninguno de los períodos estudiados y con el monóxido de carbono solamente se correlacionó el benceno en época fría, aunque otros COV (con el tráfico como fuente muy importante) como eteno, etino, tolueno, xilenos y trimetilbencenos también presentaron coeficientes de correlación próximos a 0,45 con el CO en el período otoño-invierno.

Con el ozono se anticorrelacionaron todos los COV, ya que se obtuvieron coeficientes de correlación negativos y en general, más negativos para los COV que mejor se correlacionaban con los óxidos de nitrógeno, ya que el ozono se crea a partir de la destrucción de éstos, por lo que es lógico que para COV que se correlacionen bien con los NO_x se obtengan buenas anticorrelaciones con el ozono.

En cuanto a las diferentes fracciones de material particulado, se correlacionaron con los mismos COV que se correlacionaron los NO_x y se obtuvieron coeficientes de correlación en orden decreciente desde el tamaño aerodinámico más pequeño hasta el más grande. La correlación se obtuvo solamente en el período interanual, época fría y durante la noche, lo que significa que durante los meses cálidos y durante el día los

procesos fotoquímicos que no sufren las partículas y sí tanto los COV como los NO_x , dominan sobre los procesos de emisión.

Los coeficientes de correlación crecientes a menor tamaño de partícula seguramente sean debidos a la diferente influencia que tienen los episodios de intrusión de polvo desde el desierto africano en la concentración de las partículas, con mayor impacto en las más grandes.

En cuanto a las variables meteorológicas, para la temperatura y radiación solar se obtuvieron coeficientes de correlación negativos y positivos con la humedad relativa. El compuesto orgánico volátil con mayores coeficientes de correlación con estas tres variables fue el isopreno, con coeficientes de correlación de 0,47 con la temperatura, 0,29 con la radiación solar y de -0,30 y -0,29 con la humedad relativa, durante la época cálida y las horas diurnas, cuando la emisión de éste desde la vegetación es más importante.

Los COV no se correlacionaron con la precipitación obteniéndose coeficientes de correlación próximos a 0, por lo que esta variable meteorológica no afectó muy directamente en los niveles de concentración de estos compuestos.

Con la velocidad de viento se anticorrelacionaron, obteniéndose mayores coeficientes de correlación entre ésta y los mismos COV correlacionados con los óxidos de nitrógeno y el material particulado.

VI.9 RELACIONES ENTRE COV

La variación de las relaciones entre diferentes COV del grupo BTEX es interesante para evaluar las diferentes fuentes de emisión así como la proximidad tanto espacial como temporal de las mismas e incluso el grado de actividad fotoquímica, debido a sus diferentes velocidades de reacción con el radical $\text{OH}\cdot$.

El benceno es la especie menos reactiva del grupo debido a su estable estructura en la que seis átomos de carbono están unidos con tres dobles enlaces conjugados. Ello le permite transportarse a largas distancias sin sufrir degradación, con un tiempo de vida en la atmósfera de 12,5 días (Tiwari *et al.*, 2010). Por el contrario, los xilenos exhiben una intensa actividad fotoquímica debido a su habilidad para poder transformarse en radicales libres estables a través de la fotólisis (tiempo de vida en la atmósfera de 7,8 horas) (Tiwari *et al.*, 2010). El tolueno y el etilbenceno tienen reactividades intermedias (con tiempos de vida de 1,9 y 1,6 días, respectivamente) entre el benceno y los xilenos. Esta combinación de características hace que, durante períodos de insolación elevados,

las especies más reactivas sean más fácilmente foto-destruidas y reaccionen con otros constituyentes atmosféricos disminuyendo la concentración de éstas más rápidamente que la de las especies menos reactivas.

Las relaciones más estudiadas en la bibliografía, que también serán objeto de estudio en este trabajo, son la relación m+p-xilenos/etilbenceno y la relación tolueno/benceno.

RELACIÓN M+P-XILENOS/ETILBENCENO

La relación m+p-xilenos/etilbenceno (X/E) se emplea como indicador del grado de actividad fotoquímica atmosférica porque ambos compuestos son originados aproximadamente por las mismas fuentes pero tienen diferentes tiempos de vida media (Chang *et al.*, 2005). Los xilenos son más reactivos que el etilbenceno, por lo que si la relación entre ambos se incrementa, podría significar que las emisiones están cercanas al punto de muestreo y que los procesos fotoquímicos tuvieron muy bajo impacto en las concentraciones de éstos y por el contrario, si la relación disminuye podría ser debido a que las concentraciones fueron modificadas por procesos fotoquímicos.

En la figura VI.30 se ha representado la evolución de la relación m+p-xilenos/etilbenceno a lo largo de todo el período de muestreo, pudiéndose observar que no existe una clara estacionalidad ya que la relación permanece prácticamente constante, con un promedio que se aproxima a 3 (2,9).

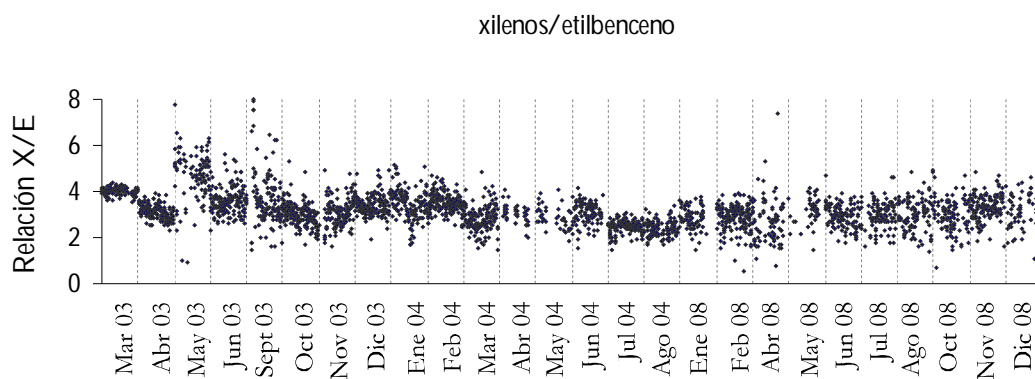


Figura VI.30. Evolución horaria de la relación m+p-xilenos/etilbenceno

Estos valores de la relación X/E tan elevados nos indican que se trata de emisiones frescas. Además, estos dos compuestos se correlacionan muy bien (figura VI.31), sugiriendo que, aunque tengan constantes fotoquímicas muy diferentes, los procesos de eliminación fotoquímica tienen menos importancia que los procesos de emisión.

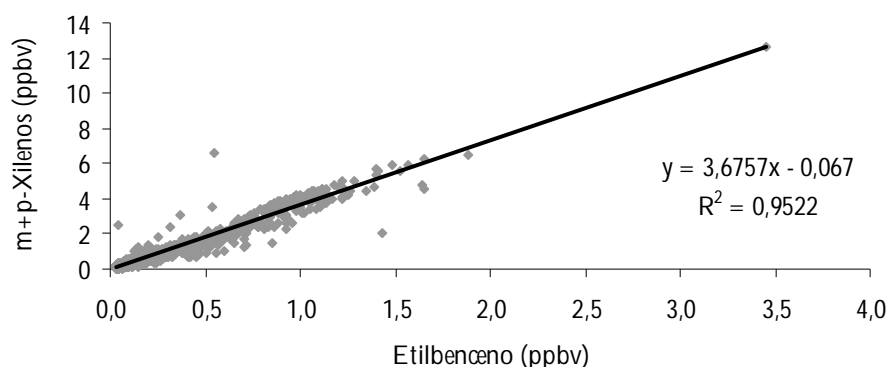


Figura VI.31. Correlación del etilbenceno y los m+p-xilenos

En la representación de la evolución horaria de dicha relación (figura VI.32) se observa que las relaciones X/E se elevan hacia las horas de tráfico matinal, confirmando que se trata de emisiones frescas, disminuye hacia las horas de mayor temperatura y radiación solar debido a que las reacciones fotoquímicas hacen que los m+p-xilenos se eliminen más rápidamente que el etilbenceno, para de nuevo volver a incrementarse durante la noche debido de nuevo a la emisión del tráfico y al cese de la actividad fotoquímica. A lo largo de las horas nocturnas la relación va disminuyendo hasta las 5 de la madrugada (hora UTC), justo antes de empezar la actividad diaria, lo que significa que durante las noches llegan transportadas al punto de muestreo masas de aire cada vez más envejecidas porque llegan desde más lejos.

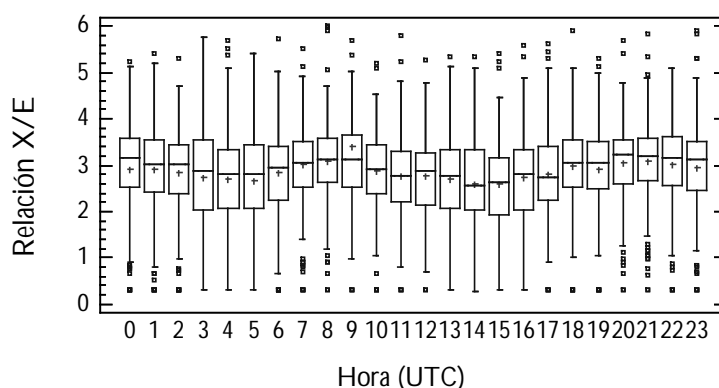
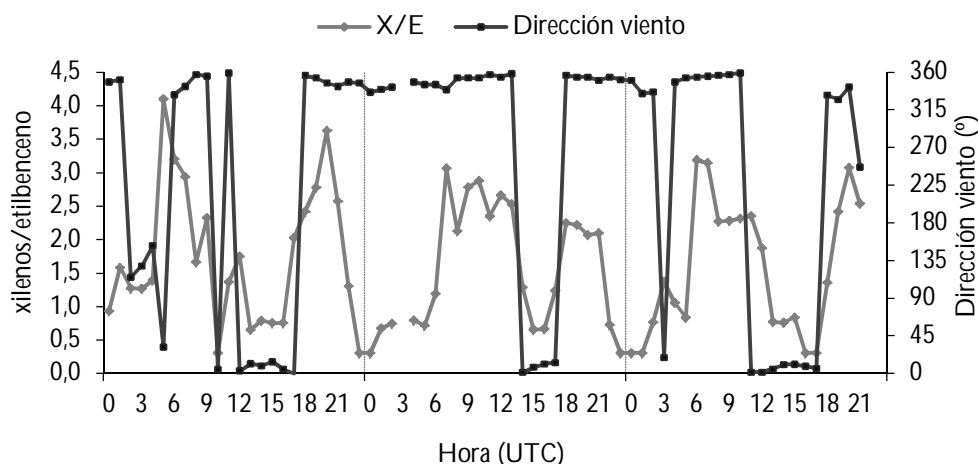


Figura VI.32. Evolución horaria de la relación m+p-xilenos/etilbenceno

Al filtrar los datos correspondientes a la relación X/E a valores menores que 1, se ha observado que los meses de mayo de 2004, mayo de 2008 y diciembre de 2008 son los que presentan mayor número de relaciones inferiores a 1. Al representar los relaciones correspondientes a mayo de 2004 frente a la dirección de viento (figura

VI.33), ya que en los meses del 2008 no se dispone de datos de dirección de viento, se observa que cuando el aire cambia su recorrido (desde aproximadamente 350° a 10°) la relación entre ambos compuestos disminuye drásticamente, por lo que se trata de masas de aire emitidas por las actividades matinales y que con el transcurso de las horas y después de haber sufrido reacciones fotoquímicas llegan envejecidas.



TablaVI.13. Relaciones m+p-xilenos/etilbenceno en diferentes estudios

Ubicación	Clasificación punto muestreo	X/E	Observaciones del estudio	Referencias bibliográficas
Atenas (Grecia)	industrial	2,3*		(Kalabokas <i>et al.</i> , 2001)
Guangzhou (China)	urbano	4,6	tráfico	(Wang <i>et al.</i> , 2002)
Kaohsiung (Taiwan)	urbano con influencia industrial	0,6	transporte masas aire	(Liu <i>et al.</i> , 2008)
	urbano	0,77		
Beijing (China)	urbano	0,55	fotoquímica	(Liu <i>et al.</i> , 2009)
	urbano	0,54		
Tarragona (España)	urbano con influencia industrial	0,28-1,11*		(Ras <i>et al.</i> , 2009)
Yokohama (Japón)	industrial	1,24-1,44	fotoquímica	(Tiwari <i>et al.</i> , 2010)

*Valor calculado a partir de las concentraciones medias.

RELACIÓN TOLUENO/BENCENO

La relación tolueno/benceno (T/B) es la más utilizada en la bibliografía ya que es específica para diferentes tipos de fuentes de emisión y también se utiliza como indicador de la fotoquímica debido a las diferentes reactividades de ambos.

Emisiones frescas de tráfico tienen diferentes relaciones según diferentes estudios. Para Tiwari y sus colaboradores (Tiwari *et al.*, 2010) esta relación es próxima a 1, para Barletta y sus colaboradores (Barletta *et al.*, 2005) es próxima a 2 y Yassaa *et al.* (Yassaa *et al.*, 2001) determinaron que este valor se aproxima a 2,3 cuando las emisiones de estos compuestos son recientes y fundamentalmente debidas al tráfico rodado.

En este estudio, el promedio es de 3,4, exhibiendo una clara estacionalidad (figura VI.34) con valores mayores durante los períodos cálidos (4,4) que en los fríos (3,0). Este hecho puede achacarse a la mayor emisión de tolueno desde la evaporación, en primavera y verano debido al aumento de la temperatura propio de estas estaciones del año.

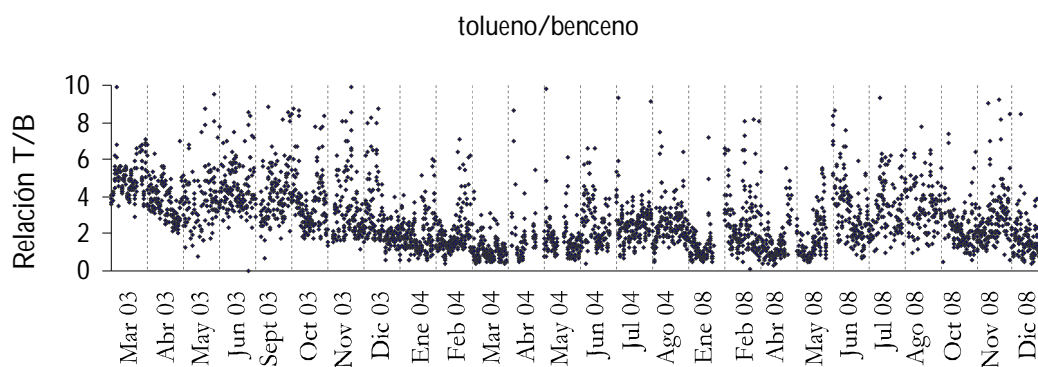


Figura VI.34. Evolución horaria de la relación tolueno/benceno

Estas relaciones tan elevadas vuelven a demostrar que se trata de emisiones frescas y el coeficiente de correlación de estos compuestos ($r^2=0,69$), después de eliminar tres valores anómalos (que se salían totalmente de la recta), nos indica que no siempre provienen de la misma fuente (figura VI.35).

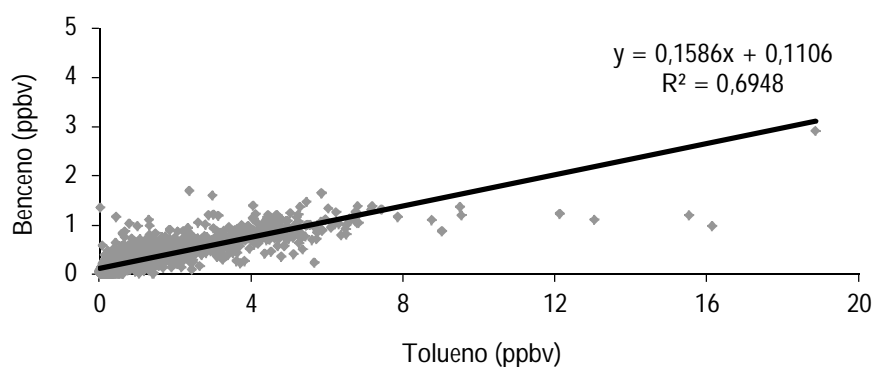


Figura VI.35. Correlación del tolueno y el benceno

La evolución horaria presentada en la figura VI.36 señala una relación T/B sobre 3,7 a las horas punta de tráfico, pero durante la tarde, a pesar de la disminución de emisiones vehiculares esta relación continua manteniéndose elevada debido, como se ha dicho anteriormente, a las pérdidas de tolueno por evaporación desde combustibles o disolventes. De hecho, si la gráfica de dispersión anterior se realiza separando datos por estación fría y cálida, englobando esta última desde mayo hasta septiembre, se obtiene un coeficiente de correlación entre ambos compuestos mayor durante el período frío ($r^2=0,71$) que durante la época estival ($r^2=0,58$) confirmando la emisión por evaporación del tolueno mayoritariamente en periodos de mayor temperatura ambiental.

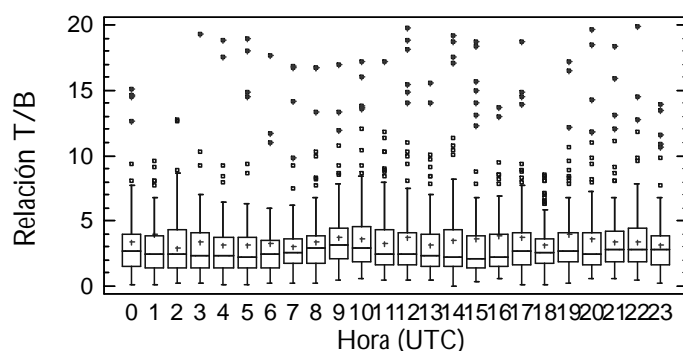


Figura VI.36. Evolución horaria de la relación tolueno/benceno

En numerosos de estudios (tabla VI.14) la relación T/B está entre 1 y 3, siendo las emisiones vehiculares las responsables de este valor. Valores más elevados indican la existencia de fuentes de tolueno adicionales al tráfico que afectan a los niveles de éste, haciendo que se eleve su concentración y consecuentemente que la relación T/B aumente.

Tabla VI.14. Relaciones tolueno/benceno en diferentes estudios

Ubicación	Clasificación punto muestreo	T/B	Observaciones	Referencias bibliográficas
Atenas (Grecia)	industrial	2,1*		(Kalabokas <i>et al.</i> , 2001)
Guangzhou (China)	urbano	1,5	emisión vehículos	(Wang <i>et al.</i> , 2002)
Atenas (Grecia)	suburbano	0,52-6,21		(Bakeas y Siskos, 2002)
	semirural	0,33-3,28		
Bilbao (España)	urbano con influencia industrial	2,4-5,1		(Navazo <i>et al.</i> , 2003)
Beijing (China)	urbano	1,6		(Liu <i>et al.</i> , 2009)
	urbano	1,6	emisión vehículos	
	urbano	2,2		

*Valor calculado a partir de las concentraciones medias

VI.10 QUÍMICA ATMOSFÉRICA Y REACTIVIDAD

Una vez introducidos en la atmósfera, la pérdida de los COV se hace a través de procesos físicos (deposición seca y húmeda), fotólisis y una serie de reacciones químicas, principalmente con el radical OH[•] (durante las horas del día), con el radical nitrato (durante la tarde y noche) y con ozono y con átomos de Cl en áreas costeras y marinas (durante las horas diurnas) (Atkinson, 1997; Atkinson y Arey, 2003) aunque la reacción con Cl es menos importante para la pérdida de COV (Atkinson y Arey, 2003). Los COV son significantes precursores de ozono pero como consecuencia de sus

diferentes estructuras y reactividades cada COV individual presenta distinta reactividad fotoquímica. Para abordar este problema se han desarrollado diferentes escalas de reactividad. Se utiliza la constante de reactividad con el radical hidroxilo (OH^\bullet)(K_{OH}) (Atkinson, 1997; Carter, 1994) para determinar la relativa importancia de los COV en la formación de ozono y la escala MIR (*Maximum Incremental Reactivity*), estimada por Carter en 1994, para evaluar la reacción con el radical OH^\bullet y las contribuciones de los COV individuales a la producción de ozono. El producto de la concentración del compuesto en ppbv (Guo *et al.*, 2004) y la K_{OH} indica la cantidad del radical OH^\bullet que reacciona con dicho compuesto y el producto de la concentración del compuesto en μgm^{-3} (Guo *et al.*, 2004) y el coeficiente MIR, donde MIR es la cantidad (en gramos) de ozono formado por gramo de COV, indica cuanto puede contribuir un compuesto a la formación de ozono en el aire (potencial de la formación de ozono).

Aunque existe controversia sobre qué escala puede resultar más adecuada, todas requieren para su aplicación el conocimiento de las concentraciones de COV individuales y su evolución espacial y temporal a lo largo de las horas diurnas. En este trabajo se aplicarán la K_{OH} y la escala MIR para comparar los resultados obtenidos.

En la tabla VI.15 se muestra la contribución de cada COV individual a la formación de ozono, a partir de las escalas K_{OH} y MIR y se resaltaron en negrita las diez cantidades mayores. En general, ambas escalas muestran que los alquenos y los aromáticos son importantes precursores de ozono pero los resultados entre ambas son un poco diferentes.

La reacción con OH^\bullet fue dominada por el propeno, el i-buteno, los m+p-xilenos y el isopreno y las contribuciones de cada una de las familias fueron muy similares durante cada uno de los años de muestreo, siendo los alquenos y los aromáticos los que presentaron las mayores contribuciones (49 y 29% de promedio interanual), a continuación los alcanos y el COV biogénico (13 y 9%) y por último los alquinos con una contribución inferior al 1%.

Los COV que más contribuyeron a la formación de ozono fueron el propeno, los m+p-xilenos y los trimetilbencenos. El orden de contribución de las diferentes familias varía un poco con respecto a la anterior escala, siendo los aromáticos los que presentaron la mayor contribución (57%), seguidos de los alquenos (28%), los alcanos (12%), el isopreno (3%) y los alquinos (1%).

Para el isopreno, con el método K_{OH} se obtiene un valor superior, hecho que también ocurrió en un estudio realizado en Taiwan, en el que también compararon los

resultados obtenidos por ambos métodos (Chang *et al.*, 2005). A pesar de su relativa baja concentración promedio, su elevada reactividad con el radical OH \cdot es lo que hace que se obtenga una reactividad muy alta con este método.

A pesar de que los alcanos son la familia que mayor contribución presenta a la concentración total de COV, sus relativas bajas velocidades de reacción con el radical OH \cdot hacen que su contribución a la producción de ozono sea menor que la de otras familias de COV.

Tabla VI.15. Reacción de los COV con OH \cdot y producción fotoquímica de ozono

COV	Reacción con OH \cdot			Formación de ozono		
	2003	2004	2008	2003	2004	2008
Alcanos						
Etano	0,5	0,4	0,4	0,6	0,5	0,5
Propano	4,8	1,1	1,6	3,8	0,9	1,3
i-Butano	1,0	0,7	0,7	1,4	1,0	0,9
n-Butano	1,5	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0
i-Pentano	2,6	1,6	1,1	2,9	1,8	1,3
n-Pentano	4,1	0,7	0,6	3,2	0,6	0,5
2MPE	2,7	0,7	0,6	2,7	0,7	0,6
3MPE	2,7	0,8	0,7	2,7	0,8	0,7
n-Hexano	3,6	1,3	1,0	2,3	0,8	0,6
Ciclohexano	1,3	0,7	0,8	0,8	0,4	0,5
n-Heptano	0,9	0,6	1,2	0,4	0,3	0,6
2,2,4-TMP	0,5	0,1	0,2	0,6	0,1	0,2
octano	1,0	0,5	0,7	0,3	0,2	0,2
Alquenos						
Eteno	8,1	4,0	4,7	8,2	4,0	4,8
Propileno	20,8	11,3	7,7	13,0	7,1	4,8
trans-2-buteno	7,3	5,9	3,3	2,6	2,2	1,2
1-Buteno	3,0	3,3	2,3	2,0	2,2	1,5
Isobuteno	12,7	7,5	10,3	3,1	1,8	2,5
cis-2-Buteno	5,1	6,3	3,1	2,1	2,6	1,3
1,3-Butadieno	7,6	5,1	3,1	2,8	1,9	1,2
trans-2-Penteno	6,9	4,2	2,8	2,6	1,6	1,1
cis-2-Penteno	5,7	3,1	3,2	2,3	1,2	1,3
1-penteno	3,3	1,8	1,4	1,9	1,0	0,8
Alquinos						
Etino	0,5	0,5	0,3	0,4	0,4	0,2
Propino				0,5	0,3	0,3
Aromáticos						
Benceno	0,4	0,2	0,2	0,5	0,3	0,2
Tolueno	9,1	2,6	2,2	15,7	4,5	3,7
Etilbenceno	2,1	0,8	0,7	3,5	1,4	1,2
m+p-Xilenos	19,7	6,0	4,6	33,8	10,4	8,0
o-Xileno	5,2	2,0	3,1	10,2	3,9	6,1
1,3,5-TMB	6,2	4,5	4,6	8,2	6,0	6,1
1,2,4-TMB	7,3	3,0	3,4	14,7	6,2	6,9
1,2,3-TMB	9,8	5,0	4,5	20,0	10,2	9,2
Biogénico						
Isopreno	13,8	8,7	9,3	3,5	2,2	2,4

En general, en la bibliografía consultada, las familias de compuestos que más contribuyen a la formación de ozono son los alquenos y los aromáticos, al igual que ocurre en este estudio.

En Bilbao los compuestos que más contribuyeron a la formación de ozono durante el año 2001 a partir de la escala MIR fueron: m+p-xilenos, tolueno, propeno, 1,2,3 y 1,2,4-TMBs, o-xileno e isobuteno. Los compuestos aromáticos y los alquenos son los que presentan mayor contribución (Navazo *et al.*, 2003).

En Karachi (Pakistán) (Barletta *et al.*, 2002) los compuestos que más contribuyeron a la producción de ozono fueron, según la escala MIR, el eteno, el propeno, los m+p-xilenos y el tolueno.

En Hong Kong las contribuciones a la formación de ozono en una área urbana fueron, en orden decreciente: tolueno, propeno, m+p-xilenos, 1-buteno, isobuteno, isopreno y n-butano, que indicarían la importancia de los alquenos y de los aromáticos en la producción de ozono. La reacción con el radical OH \cdot fue dominada por 1-buteno e iso-buteno, seguido de isopreno, propeno, tolueno, m+p-xilenos y trans-2-buteno (4 alquenos y 2 aromáticos) (Guo *et al.*, 2004).

En Kaohsiung (Taiwan) las especies con más potencial formador de ozono fueron: tolueno, eteno, xilenos, propeno y 1,2,4-TMB. Otros compuestos como isobuteno e isopreno fueron también significantes en término de reacción con el radical OH \cdot (Chang *et al.*, 2005).

El eteno, el propeno, el grupo TEX y el 1,24,-TMB fueron los COV que más contribuyeron a la formación de ozono utilizando la escala MIR en la ciudad de Taipei (Taiwan) (Wu *et al.*, 2006).

VI.11 IDENTIFICACIÓN DE FUENTES. ESTUDIO QUIMIOMÉTRICO

Los métodos modernos de análisis automático facilitan la recogida de grandes cantidades de datos. Cuando se miden varias variables para cada muestra se obtienen datos multivariantes (Miller y Miller, 2002).

Los compuestos estudiados fueron seleccionados para tratar de diferenciar de un modo general las fuentes de combustión y de tráfico rodado de las industriales y biogénicas, pero considerando que muchos de estos compuestos pertenecen a varias categorías y que el sistema estudiado es muy complejo. Y, además de esto, la inexistencia de inventarios de perfiles de emisiones de las fuentes que afectan al punto

de muestreo hace difícil la asignación de una fuente específica a cada uno de los factores extraídos (Pérez-Rial *et al.*, 2010).

Antes de comenzar con el estudio quimiométrico, dada la cantidad de fuentes de contaminación existentes en el punto de muestreo, se hace necesaria la identificación de compuestos individuales o conjuntos de compuestos trazadores de éstas para poder llegar a interpretar el análisis quimiométrico. Para dicho fin se han estudiado de forma aislada tres fuentes diferentes de contaminantes: combustión de biomasa, evaporación de combustibles y combustión industrial, con el fin de obtener COV trazadores de estas fuentes.

VI.11.1 FUENTES DE COV EN EL PUNTO DE MUESTREO

Las posibles fuentes que puedan influir en la calidad del aire del punto de muestreo son diversas ya que llegan a él una gran cantidad de contaminantes que proceden del entorno cercano o que son transportadas hasta él por acción del viento desde las zonas urbanas o industriales no muy lejanas, siendo su composición muy variable.

A lo largo del presente estudio ya se han ido identificando algunas fuentes de COV en el punto de muestreo como la emisión de vehículos, la emisión fugitiva de propano, la emisión desde una fábrica de molturación y refino de semillas oleaginosas o las emisiones biogénicas. En este apartado se van a estudiar otros tres tipos diferentes de fuentes de emisión de COV y otros contaminantes que impactan en el punto de muestreo: combustión de biomasa, evaporación de combustibles y combustión industrial.

VI.11.1.1 COMBUSTIÓN DE BIOMASA

Las combustiones procedentes de fuegos accidentales o intencionados de bosques, residuos de desbroces, cosechas, etc., producen hollín y material particulado que son visibles a través de una pluma de humo, y aumento de CO, COV y compuestos orgánicos semivolátiles como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*). Algunos de estos compuestos son persistentes, bioacumulables, tóxicos (Lemieux *et al.*, 2004) e incluso carcinogénicos, presentando efectos muy adversos en la salud humana.

Así, durante el año 2008 se llevó a cabo un estudio cuyo objetivo era identificar masas de aire afectadas por combustión de biomasa, utilizando marcadores moleculares

específicos y determinar sus efectos en la concentración de otros contaminantes como los COV.

Para la realización de este estudio se han muestreado simultáneamente dos fracciones diferentes de material particulado (PM_{10} y $PM_{2,5}$) sobre filtros de fibra de cuarzo durante períodos de 12 o 24 horas, contaminantes gaseosos (SO_2 , NO_x , CO, COV), las tres fracciones de material particulado (PM_{10} , $PM_{2,5}$ y PM_1), así como la concentración en número de partículas en el rango de tamaño de 0,26 a 32 μm .

En los filtros de material particulado se han analizado hidrocarburos alifáticos (desde el C_{10} al C_{37}), PAH (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno y indeno(1,2,3-cd)pireno), alcoholes (desde el C_{12} al C_{34}), ácidos carboxílicos (desde el C_6 al C_{32}) y marcadores moleculares de quema de biomasa (levoglucosán, manosán, galactosán y ácido dihidroabiético), utilizando un método de extracción en ultrasonidos, derivatización con BSTFA-TMCS (N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida con 1% de trimetilclorosilano) y posterior determinación por CG-MS.

También se han determinado en el material particulado aniones (cloruro, nitrato y sulfato), cationes (amonio, potasio, sodio, magnesio y calcio) y ácido oxálico mediante extracción acuosa y determinación por electroforesis capilar (Viana *et al.*, 2008).

El levoglucosán, producto de la combustión de celulosa, es un importante trazador de quema de biomasa en las partículas de aerosol atmosféricas, por lo que se ha elegido este compuesto para seleccionar los días afectados por esta fuente. Es bastante estable en la atmósfera, con un tiempo de permanencia de hasta 10 días (Schkolnik y Rudich, 2006). Además, el ácido dihidroabiético es característico del humo producido por el fuego de árboles de madera blanda como las coníferas.

El potasio también es una de las especies importantes emitidas desde la combustión de plantas y contrariamente al calcio, el potasio es un elemento que se volatiliza fácilmente. Por otra parte, el ácido oxálico es un producto secundario que se forma a partir de la oxidación de hidrocarburos aromáticos emitidos durante los episodios de combustión (Pio *et al.*, 2008).

Los meses elegidos para llevar a cabo el análisis de estos compuestos fueron febrero y junio porque durante el primero, la Xunta de Galicia, desde la Consellería que tiene las competencias en materia forestal, permite las quemas de restos derivados de la agricultura y durante el segundo, únicamente se permite la quema de estos residuos la

noche de San Juan (24 junio), aunque es un mes cálido que propicia el desarrollo de incendios forestales. En la tabla VI.16 se muestran los días elegidos para la determinación de la fracción orgánica asociada al material particulado.

Tabla VI.16. Calendario de muestreo de material particulado para el estudio de episodios de combustión

Calendario de muestreo	Febrero 2008							Junio 2008						
	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
					1	2	3							1
	4	5	6	7	8	9	10	2	3	4	5	6	7	8
	11	12	13	14	15	16	17	9	10	11	12	13	14	15
	18	19	20	21	22	23	24	16	17	18	19	20	21	22
	25	26	27	28	29			23	24	25	26	27	28	29

Durante 10 días de muestreo del mes de febrero (días 8, 10-14 y 16-19), las partículas con tamaño inferior a $10\text{ }\mu\text{m}$ (PM_{10}) se recogieron a intervalos de 12 horas para poder ver si existían o no diferencias horarias (separando las horas nocturnas y primeras horas de la mañana, denominadas con la letra N, de las horas de tarde, referenciadas con la letra D), siendo el primer período del día muestreado desde las 0 horas hasta el mediodía y el segundo período desde el mediodía hasta la medianoche. Para los demás días de muestreo el intervalo fue diario. En cuanto a las partículas con tamaño inferior a $2,5\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$), todas las muestras se recogieron con resolución diaria.

En las gráficas de la figura VI.37 se representan los niveles de concentración de las dos fracciones de material particulado obtenidas a partir de la determinación gravimétrica. En general, durante el mes de febrero la carga de partículas en los filtros fue más elevada que en el mes de junio, siendo los días 11, 12, 13, 16 y 17 de febrero los de mayor concentración, superándose el valor límite diario para protección de la salud ($50\text{ }\mu\text{gm}^{-3}$, en línea roja) el día 16. Los días 11, 12, 13 y 17 de febrero y 23 de junio las concentraciones de ambas fracciones fueron superiores a los $25\text{ }\mu\text{gm}^{-3}$ (línea verde).

El mes de febrero de 2008 se caracterizó por ser un mes bastante seco, con varias jornadas anticiclónicas que no permitieron una limpieza de la atmósfera por arrastre de la lluvia y durante los días de muestreo de junio, únicamente llovió el día 20. Además, los días 16, 17 y 23 de febrero, el noroeste peninsular estuvo afectado por episodios de transporte de partículas desde la región del Sáhara, tal y como se muestra en la página

web www.calima.ws, en la que se proporciona las tablas con las fechas de los episodios que con alta probabilidad han afectado a los niveles de partículas registrados en superficie, a partir de ejecuciones de los modelos de pronóstico analizados.

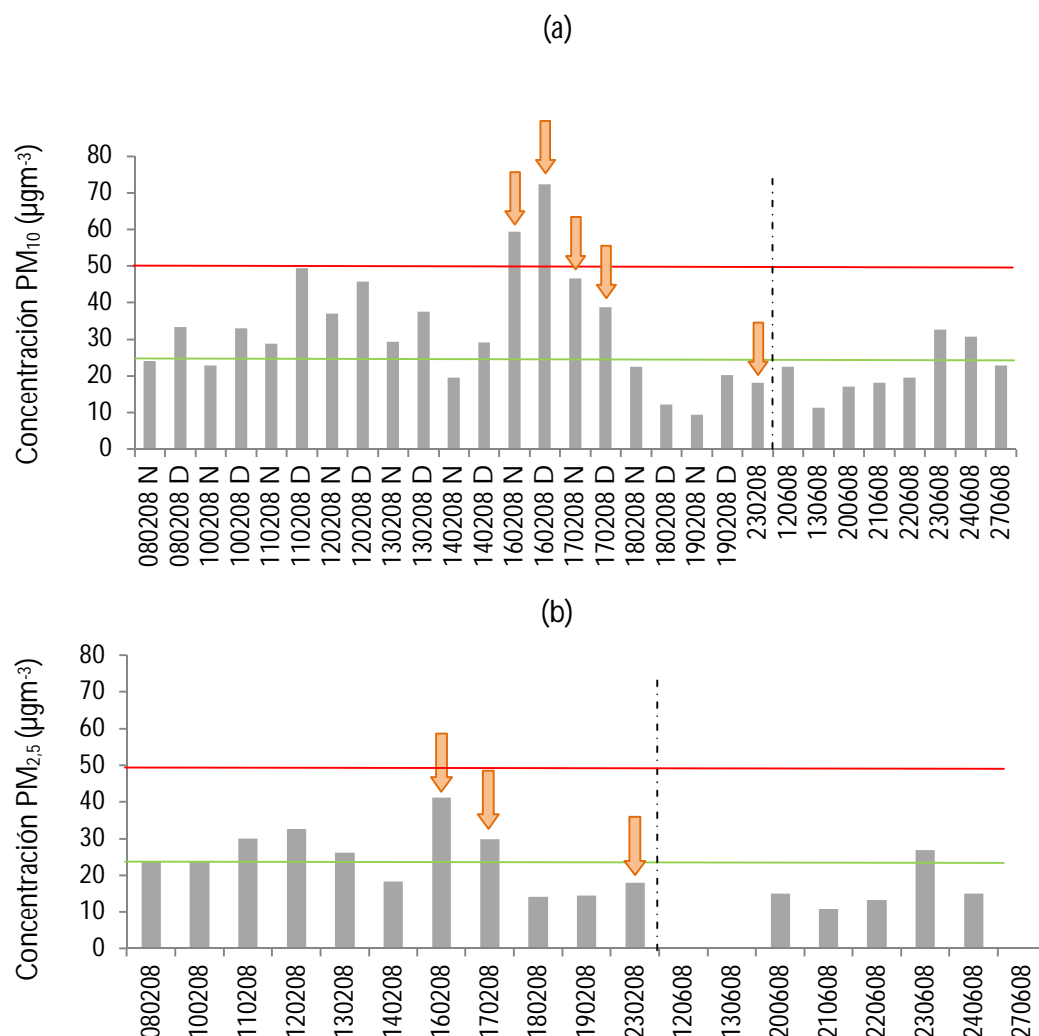


Figura VI.37. Concentración gravimétrica del material particulado: (a) PM₁₀ y (b) PM_{2.5} (línea roja: 50 µgm⁻³; línea verde: 25 µgm⁻³, flechas naranjas: episodios de partículas saharianos)

En cuanto a la evolución horaria, los niveles de concentración de las partículas se incrementaron durante las mañanas y últimas horas de la noche (figura VI.38). Los niveles de concentración, tanto máximos como los demás, han ido aumentando desde el primer día de muestreo hasta el día 13 de febrero, con un aumento muy notable los días 16 y 17 de febrero, posiblemente afectados por el transporte de partículas naturales procedentes del desierto. Las relaciones entre las diferentes fracciones granulométricas también parecen seguir un perfil cíclico, tal y como se había apreciado y comentado en el capítulo de la descriptiva general de la zona, con valores máximos durante las horas

nocturnas que corresponden a aumentos en los niveles de concentración de la fracción fina con un mayor tiempo de residencia en la atmósfera y menores valores durante las horas de máximo tráfico de la mañana debido a la resuspensión de partículas de mayor diámetro por causa del tráfico. Se aprecia un drástico aumento en los niveles de concentración de las partículas durante un breve intervalo de tiempo, el día 19 de febrero.

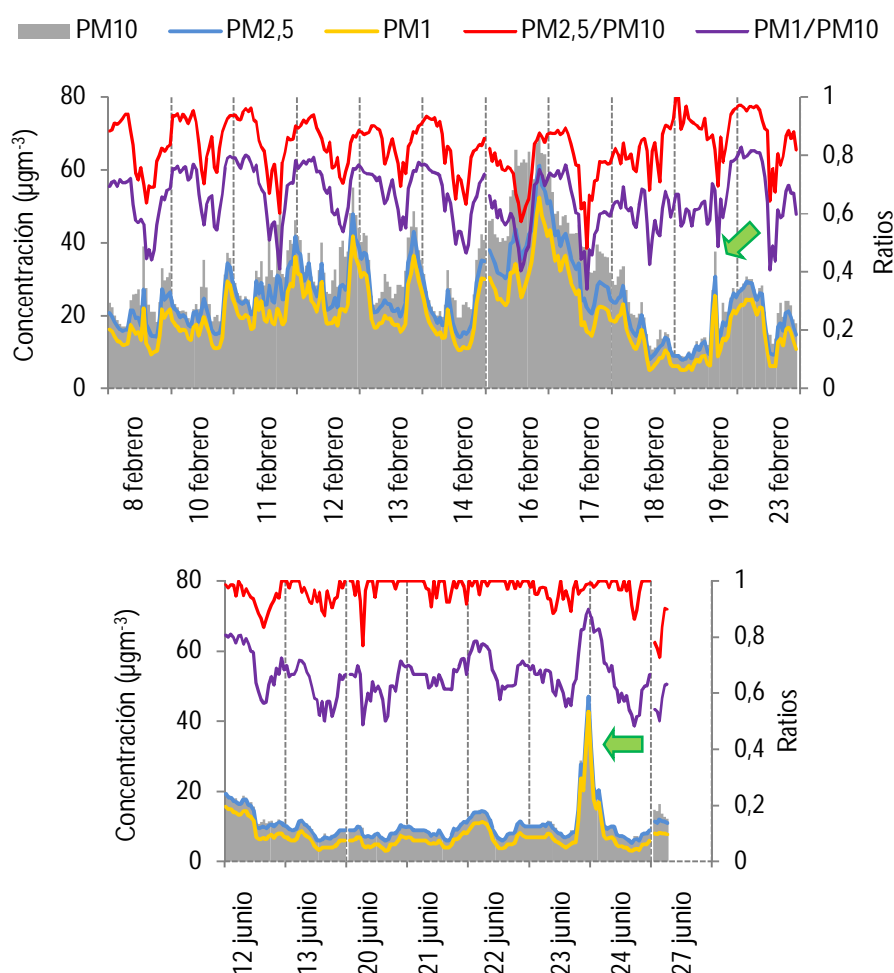


Figura VI.38. Evolución de los niveles de concentración horaria de PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, PM_1 (Grimm) y las relaciones entre las diferentes fracciones granulométricas (flecha verde: combustiones confirmadas)

En el mes de junio, los niveles horarios se mantuvieron casi constantes y por debajo de $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante todos los días, a excepción de las últimas horas del día 23 y primeras del día 24, como consecuencia del humo emitido en las numerosas hogueras de San Juan. Durante este episodio de combustión se eleva la relación $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ estando casi todo el material particulado con tamaño menor de $10 \mu\text{m}$ compuesto de partículas pequeñas (PM_1). Durante las demás horas, la relación entre las dos fracciones

más grandes (PM_{10} y $PM_{2,5}$) está muy próxima a 1 debido a los niveles tan bajos que se registraron.

Las elevadas concentraciones obtenidas en el mes de febrero comparadas con las de junio pueden indicar una mayor emisión de contaminantes que pueden provenir de la combustión de biomasa ya que es una época en la que están permitidas las quemas de restos agrícolas.

Solamente en el mes de febrero se determinaron de forma simultánea el número de partículas porque durante todo el mes de junio el equipo estaba siendo reparado. El número de partículas también se incrementa principalmente a últimas horas de la tarde y, en menor medida, durante las mañanas. Tanto los máximos como los demás niveles crecieron gradualmente desde el día 8 hasta el 13 de febrero, presentando una disminución el día 14, para volver a aumentar el día 16 a partir del cual se redujo hasta el día 19. En la figura VI.39 se representa la concentración en número de las fracciones con tamaño inferior a $1\text{ }\mu\text{m}$.

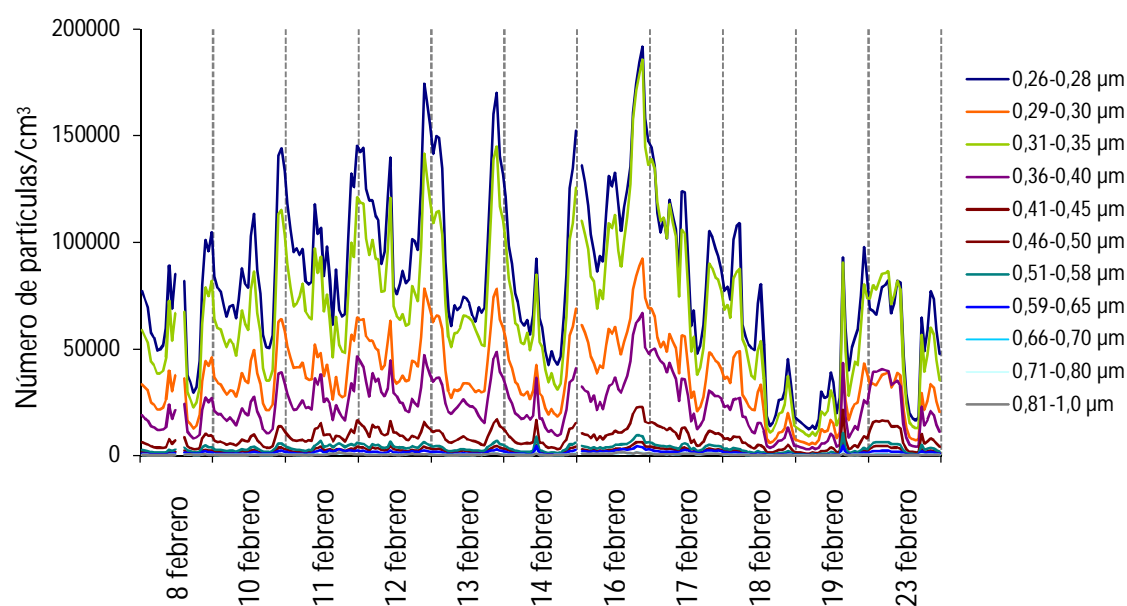


Figura VI.39. Evolución horaria de la concentración en número de las fracciones de partículas con tamaño inferior a $1\text{ }\mu\text{m}$ (GRIMM)

A continuación se van a estudiar los niveles y perfiles de los compuestos analizados en los filtros de material particulado para identificar los días de combustión de biomasa.

En la figura VI.40 se representaron las concentraciones de los marcadores moleculares de combustión en PM_{10} durante diferentes períodos de muestreo (de 0 a 12 horas UTC y de 12 a 0 horas UTC) de febrero de 2008. Todos ellos presentan el mismo

perfil pero no se puede hablar de un perfil cíclico diario ya que durante algunos días las concentraciones de estos marcadores son superiores desde las 0 horas de la madrugada a las 12 del mediodía y durante otros días se invierte este comportamiento. El levoglucosán es el marcador que mayor concentración presenta, aunque dentro de un rango muy amplio (0,0368-1.728 ngm^{-3}) y atendiendo a los niveles de éste se puede decir que fundamentalmente hubo quema de biomasa del 11 al 16 de febrero.

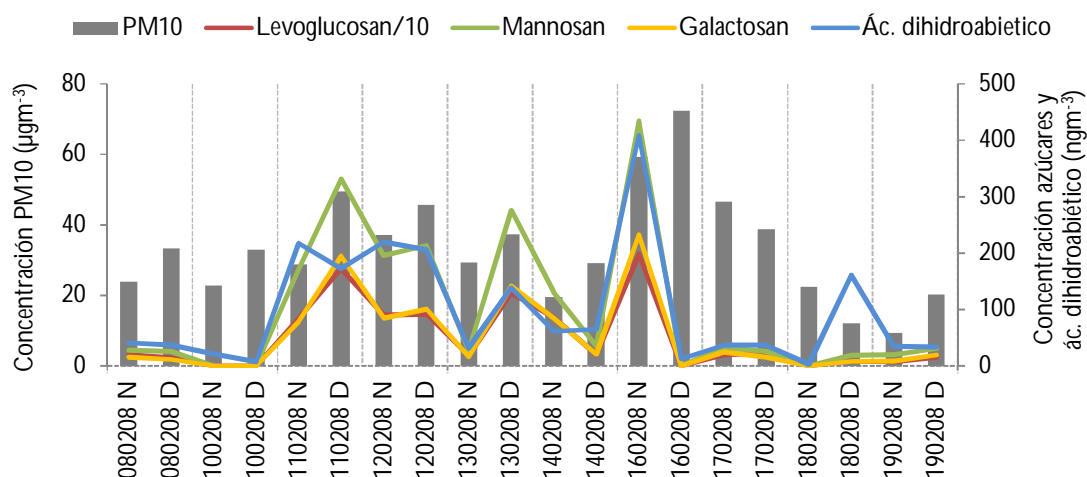


Figura VI.40. Concentración de los marcadores moleculares de combustión asociados a muestras de PM_{10} recogidas en diferentes períodos (N: 0-12 horas; D: 12-0 horas) de febrero 2008

A continuación se indican los niveles de aniones y ácido oxálico, observando un claro perfil cíclico diario hasta el día 16, con mayores niveles de concentración durante el período 12-0 horas y con disminución de la concentración a partir del día 16, al igual que ocurría con la concentración de PM_{10} (figura VI.41).

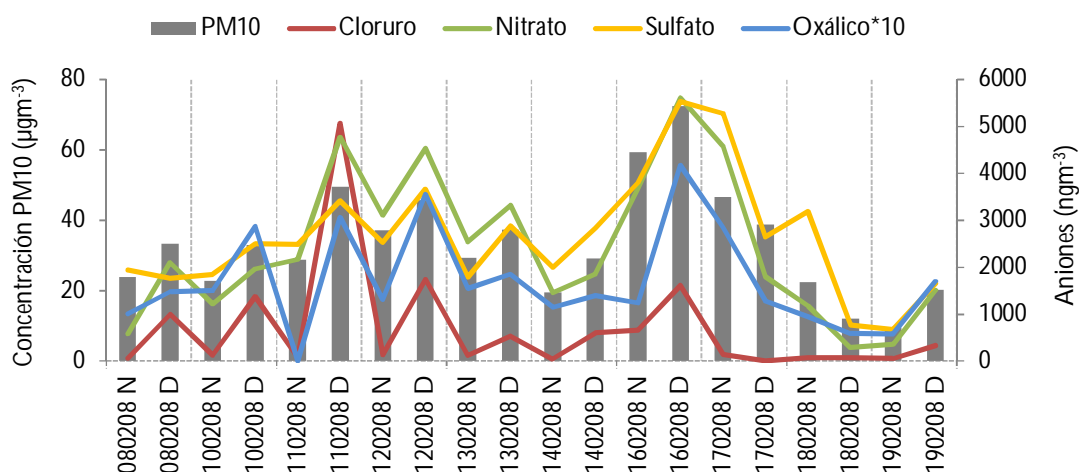


Figura VI.41. Concentración de aniones y ácido oxálico asociados a muestras de PM_{10} recogidas en diferentes períodos (N: 0-12 horas; D: 12-0 horas) de febrero 2008

El mismo comportamiento lo presentan el sodio y el magnesio. Sin embargo, el amonio, el potasio y el calcio no presentan un perfil diario tan claro (figura VI.42).

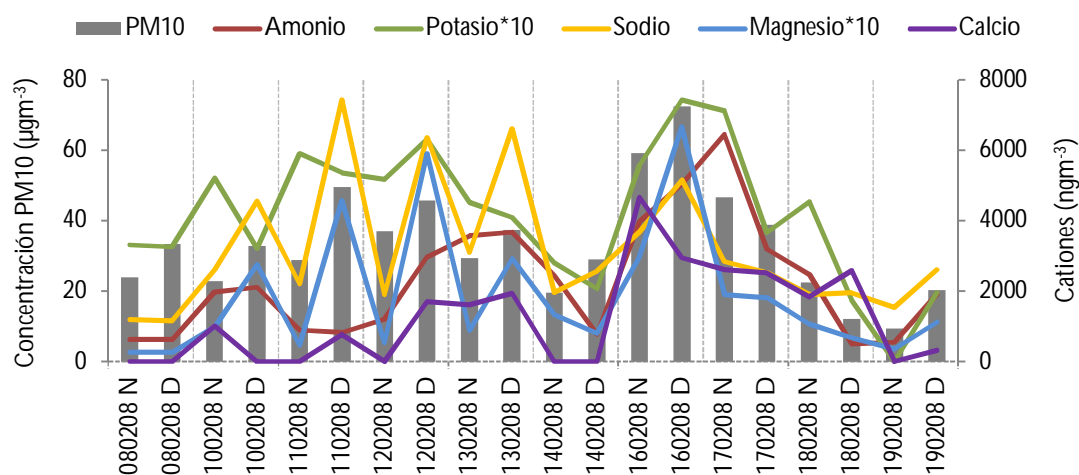


Figura VI.42. Concentración de cationes asociados a muestras de PM_{10} recogidas en diferentes periodos (N: 0-12 horas; D: 12-0 horas) de febrero 2008

El comportamiento de los hidrocarburos alifáticos, PAH, alcoholes y ácidos carboxílicos también es bastante cíclico con máximos durante el período 12-0 horas (figura VI.43).

Los únicos compuestos que muestran un perfil casi idéntico al del levoglucosán y los demás marcadores de combustión son algunos PAH, siendo el benzo(a)antraceno, el benzo(b)fluoranteno, el dibenzo(a,h)antraceno, el benzo(g,h,i)perileno y el indeno(1,2,3-cd)pireno los que mejor se correlacionan con ellos y los cinco PAH mayoritarios en cuanto a su concentración media fueron el benzo(b)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(a)pireno, criseno y benzo(g,h,i)perileno (6,5; 2,9; 2,2; 1,9 y 1,7 ng m^{-3} , respectivamente). A excepción del benzo(a)pireno, son los mismos PAH mayoritarios en un estudio realizado durante la combustión de caña de azúcar en Brasil (Godoi *et al.*, 2004), aunque los niveles medios encontrados en dicho estudio (5,6-8,7 ng m^{-3}) fueron superiores a los encontrados en nuestro estudio. En Valencia, durante las quemas de residuos de paja de los arrozales en septiembre-octubre del 2006, los PAH mayoritarios también fueron similares a los obtenidos en este estudio: fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno y criseno (Viana *et al.*, 2008). Otros de los compuestos analizados en este estudio como el alcano C_{31} o el ácido oleico vieron muy incrementados sus relaciones entre los días de combustión y los de no combustión durante la quema de restos de paja de arroz (0,7 ng m^{-3} frente a 1,5 ng m^{-3} y 4,4 ng m^{-3}

frente a 23 ngm^{-3} , respectivamente). En este estudio solamente el alcano C_{31} presentó un nivel de concentración superior al obtenido en Valencia ($4,2 \text{ ngm}^{-3}$).

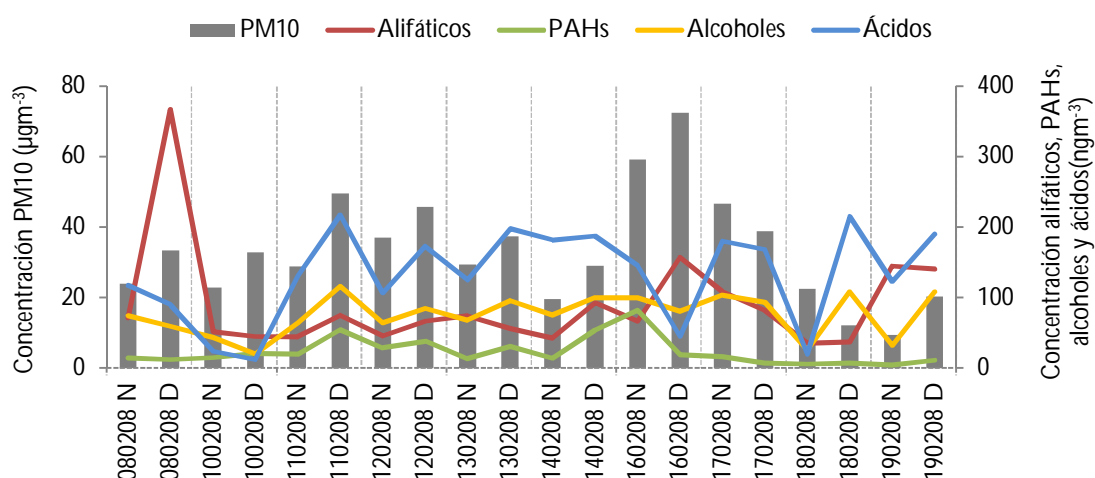


Figura VI.43. Concentración de compuestos alifáticos, PAH, alcoholes y ácidos orgánicos asociados a muestras de PM_{10} recogidas en diferentes períodos (N: 0-12 horas; D: 12-0 horas) de febrero 2008

En la figura VI.44 se representan las evoluciones diarias del material particulado y de algunos de los compuestos analizados en ambas fracciones que son trazadores de combustión. Para el estudio diario de los niveles de los compuestos orgánicos asociados a la materia particulada se obtuvo que, en general, los niveles de concentración de febrero fueron superiores a los de junio, a pesar de que los días 23 y 24 de junio fueron los días que más visible se hizo la pluma de humo, como consecuencia de las hogueras de San Juan.

Lo más destacable es que el levoglucosán presenta niveles de concentración elevados y prácticamente constantes en la fracción $\text{PM}_{2,5}$ durante todos los días de febrero y durante el 23 y 24 de junio. Esto nos indica que en febrero, no sólo los días que se habían comentado anteriormente (11-16 febrero) hubo combustión de biomasa. Este hecho no puede deberse, como se había supuesto inicialmente, únicamente a la quema de restos agrícolas o forestales sino que tiene que haber otra fuente que durante el mes de febrero, y no en el de junio, emita estos contaminantes trazadores de combustión y que además es fuente de otros contaminantes como los COV. Una de las posibles explicaciones es que en el entorno del punto de muestreo hay gran cantidad de viviendas unifamiliares que utilizan leña para calefacción y/o cocinar, lo que hace que aún no apreciándose olor a humo, exista una emisión continuada en el tiempo de contaminantes asociados a la combustión durante los meses invernales.

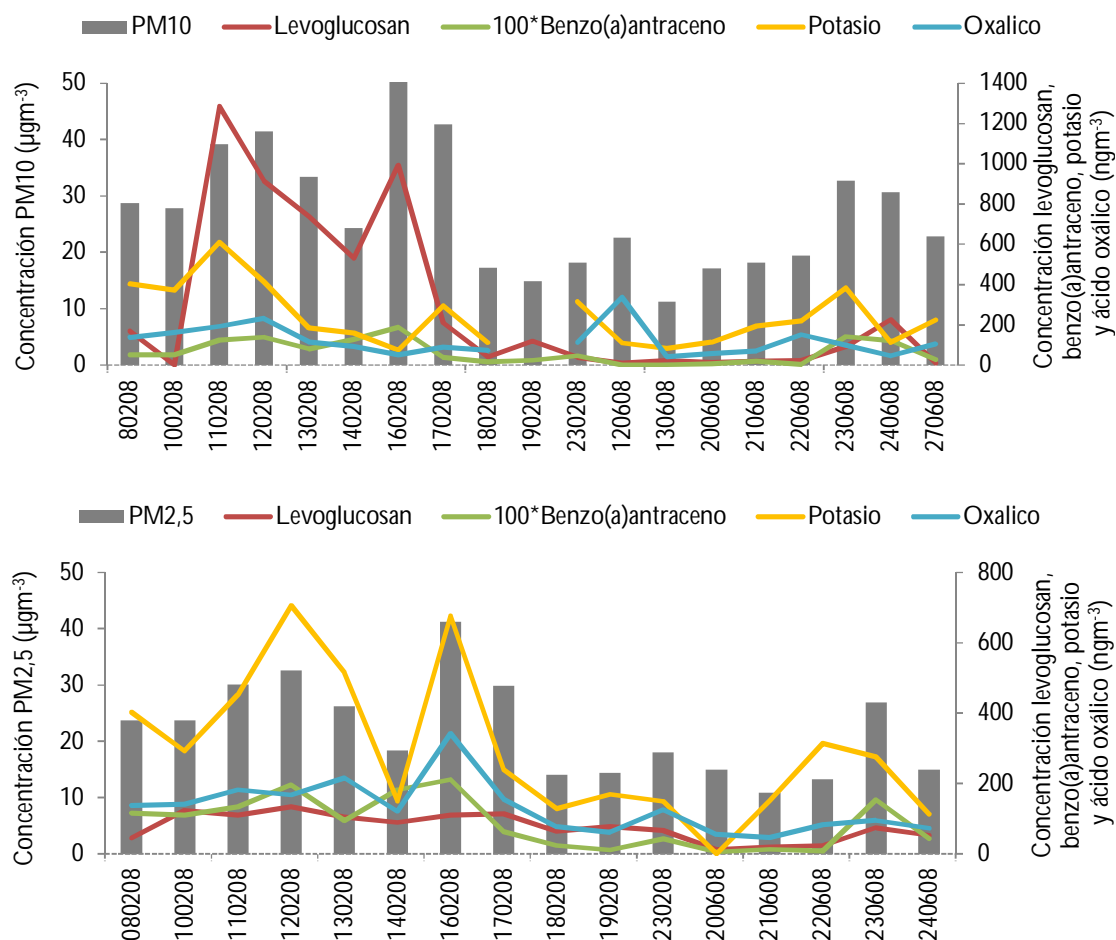


Figura VI.44. Concentración de algunos trazadores de combustión asociados a PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$

Como no disponemos de una base de datos de todos estos compuestos, no sabemos cuales son los niveles de concentración de fondo. Por ello vamos a comparar los niveles de concentración medios del material particulado y de algunos de los compuestos asociados a él con otros estudios realizados en otros lugares durante episodios de combustión de biomasa (tabla VI.17).

La concentración media de PM_{10} en febrero y durante los días 23 y 24 junio fue de $32 \mu\text{gm}^{-3}$, igual que en el estudio realizado en Valencia durante días de combustión de residuos de paja de arrozales, la de $\text{PM}_{2.5}$ fue un poco inferior a la obtenida en Brasil durante días de intensa combustión de biomasa (21 y 25 frente a $38 \mu\text{gm}^{-3}$). En cuanto a algunos de los compuestos analizados en el material particulado, también se obtuvieron niveles casi idénticos o muy superiores en este estudio que en los otros dos (las concentraciones del ión potasio (K^+) calculadas en Portugal son concentraciones únicamente de quema de biomasa, después de restar la contribución de la sal marina).

El ácido dihidroabiético (ADHA) durante los episodios de combustión de paja de los arrozales y durante los días de no combustión fue muy similar, por lo que confirman que no es un compuesto emitido durante cualquier combustión, sino que es trazador de quema de coníferas o madera blanda (como pino y robles).

En base a esta comparación con otros estudios podemos confirmar la existencia de elevadas concentraciones de trazadores durante el mes de febrero, tratándose de un mes de episodios de combustión.

Tabla VI.17. Comparación de los niveles de trazadores de combustión de este estudio con otros estudios de episodios de combustión

	(1)		(2)		Este estudio	
	ENC	EC	Concentración de fondo	EIC	Febrero	23-24 junio
PM ₁₀ (µgm ⁻³)	17	32			32	32
PM _{2,5} (µgm ⁻³)	-	-	18	38	25	21
Levoglucosán PM ₁₀ (ngm ⁻³)	58	129			458	159
Levoglucosán PM _{2,5} (ngm ⁻³)			58	71	95	64
K ⁺ PM _{2,5} (ngm ⁻³)			102	285	353	195
ADHA PM ₁₀ (ngm ⁻³)	3,2	3,7			94	97

(1)Quema de residuos de paja de arrozales en Valencia (Viana *et al.*, 2008)

(2)Quema de biomasa en Portugal (Pio *et al.*, 2008)

ENC: Episodios de No Combustión

EC: Episodios de Combustión

EIC: Episodios de Intensa Combustión

Una vez que se han identificado los días afectados por las combustiones de biomasa y las fuentes de estas combustiones se estudió el efecto que éstas producen en las concentraciones de contaminantes gaseosos y COV.

En la figura VI.45 se presentan las concentraciones promedio diarias de las diferentes familias de COV durante el muestreo. En febrero se obtuvieron niveles de concentración superiores que en junio y el día 16 de dicho mes fue el que presentó los mayores niveles de todas las familias de COV, así como de la mayoría de COV individuales, como ocurría con la mayoría de compuestos orgánicos analizados en el material particulado, incluyendo los azúcares. El perfil diario de los alquenos y los alquinos es muy similar al de las diferentes fracciones granulométricas de material particulado, presentando sus concentraciones más elevadas los días 12 y 16 de febrero y los días de combustión de San Juan en el mes de junio.

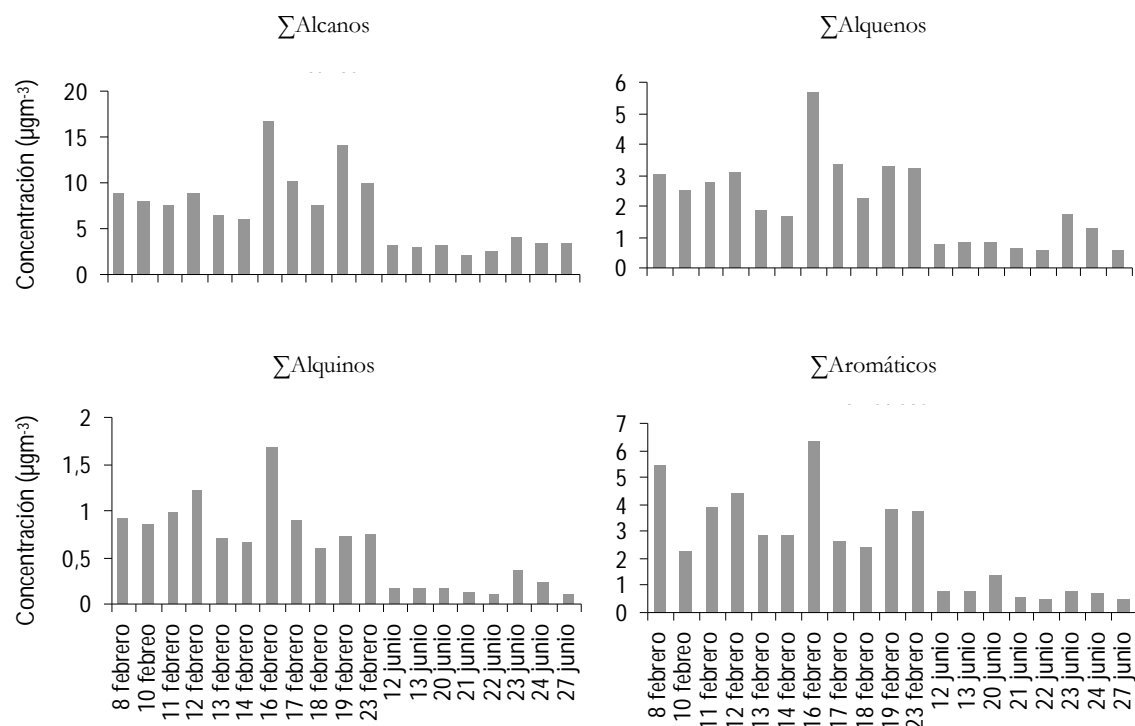


Figura VI.45. Concentración diaria del sumatorio de las familias de COV

Debido a que durante el mes de febrero se han catalogado todos los días muestreados como de combustión de biomasa y a que los COV presentan multitud de fuentes así como diferente tiempo de residencia en la atmósfera, en comparación con los trazadores de quema de biomasa asociados al material particulado, se optó por estudiar solamente el día 19 de febrero, para el cual durante una hora se apreció una pluma de humo acompañada de olor intenso que alcanzó el punto de muestreo.

Para ese día podemos confirmar la existencia de combustión de biomasa a partir de la concentración de las diferentes fracciones de material particulado ($\text{PM}_{10;2,5;1}$) que aumentaron sus niveles hasta 38, 31 y 26 μgm^{-3} respectivamente y se vieron afectadas, aumentando su número, las partículas finas con diámetro entre 0,26 y 0,80 μm . Las concentraciones de los óxidos de nitrógeno, del dióxido de azufre y del monóxido de carbono también sufrieron un ligero aumento. En cuanto a los COV, se calculó el porcentaje de aumento que sufrieron en sus niveles de concentración durante dicha hora de combustión con respecto al promedio diario (tras eliminar dicha muestra). Fueron un alqueno (eteno) y un alquino (etino) los que presentaron un aumento muy elevado en sus concentraciones con respecto al promedio diario (385 y 315%).

Para el mes de junio, clasificamos los días en base a los niveles de los marcadores de quema de biomasa (levoglucosán, ácido dihidroabiético y K^+) en: días de quema de biomasa (QB) que son los días 23 y 24 y días de no quema de biomasa (NOB) que son los días restantes: 12, 13, 20, 21, 22 y 27. Se compararon las relaciones de enriquecimiento durante los episodios de combustión en relación con los episodios de no combustión QB/NOB (Viana *et al.*, 2004) para cada uno de los COV, calculados a partir de los niveles de concentración medios de cada episodio, y se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura VI.46 (solamente están representados aquellos COV cuya relación fue superior a 1). Los COV cuyos niveles de concentración fueron superiores durante los días de combustión de biomasa, en comparación con los días de no combustión fueron todos excepto el i-buteno, el c2-penteno, los metilpentanos, el benceno, el etilbenceno y los xilenos. Pero los compuestos cuyo enriquecimiento durante los episodios de combustión fue más elevado ($QB/NOB > 2$) fueron eteno, propeno, 1-buteno, ciclohexano y etino.

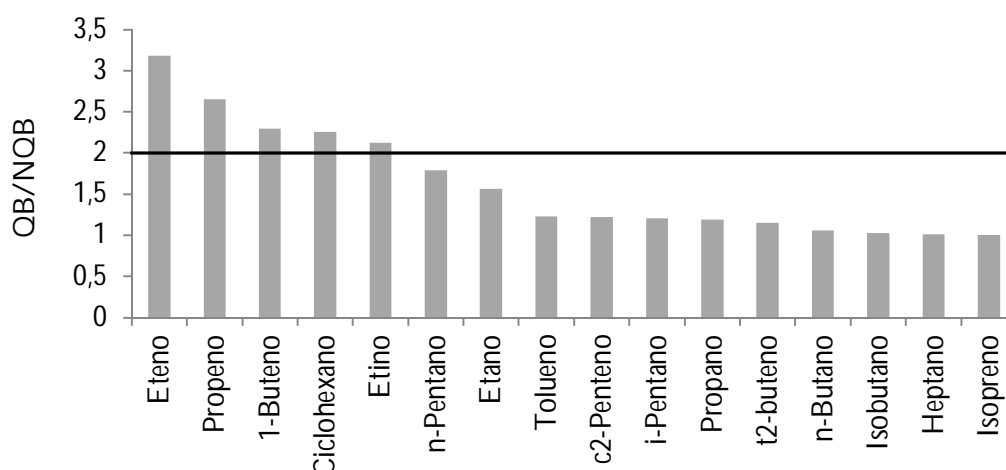


Figura VI.46. Relación de enriquecimiento de COV durante episodios de combustión de biomasa (QB) con respecto a los episodios de no combustión de biomasa (NOB)

A partir de los resultados obtenidos en este estudio, se puede concluir que principalmente el eteno y el etino pueden ser considerados como trazadores de combustión de biomasa. Además, se ha encontrado una fuente adicional de combustión, que hasta el momento no se había tenido en consideración, y que parece ser una fuente importante de contaminantes, la combustión de biomasa en viviendas como fuente de calefacción o para cocinar, que es muy importante durante las épocas del año en las que la temperatura ambiente es más baja.

VI.11.1.2 EVAPORACIÓN DE COMBUSTIBLES

La evaporación de combustibles puede darse durante el transporte del mismo en camiones cisterna, durante el trasvase de éste desde la cisterna al tanque de almacenamiento de las gasolineras, durante el llenado del depósito de los vehículos, durante la conducción de éstos al salir combustible sin quemar por el tubo de escape e incluso cuando los vehículos están parados o aparcados puede evaporarse combustible desde el tanque de almacenamiento.

Las gasolinas son, junto con los gases licuados del petróleo, las fracciones más ligeras que se separan en un proceso de refinado, siendo sus principales componentes moléculas con un número de carbonos del orden de 12 o menos. El combustible diésel es más pesado ya que contiene moléculas de entre 10 y 12 átomos de carbono.

Este estudio se realizó con el fin de identificar COV trazadores de esta fuente de emisión y el experimento consistió en agitar botellas de vidrio abiertas que contenían diferentes tipos de combustibles de automóviles (gasolina de 95 y de 98 octanos, diésel e+ y diésel e+ 10) cerca de la toma de muestra del Autosystem XL para realizar el muestreo de forma idéntica a como se realiza el muestreo de aire ambiente. Debido a que la temperatura ambiente es muy influyente en las concentraciones de los COV emitidos y ésta varió para cada muestra evaporada y la agitación se realizó de forma manual sin control alguno, pueden existir diferencias importantes en cuanto a la cantidad de combustible evaporado y por tanto en cuanto a las concentraciones de COV, por ello no es objeto de este estudio comparar las concentraciones obtenidas de cada compuesto entre todos los combustibles, sino que cada combustible se tratará por separado identificando sus componentes principales.

Todos los combustibles presentan compuestos pesados principalmente (C_6 - C_9). Además, los combustibles diésel aún presentan muchos más compuestos pesados que las gasolinas, y mayormente el diésel e+ 10. En las siguientes figuras (figura VI.47-VI.49) se muestran, a modo de ejemplo, tres de los cromatogramas obtenidos.

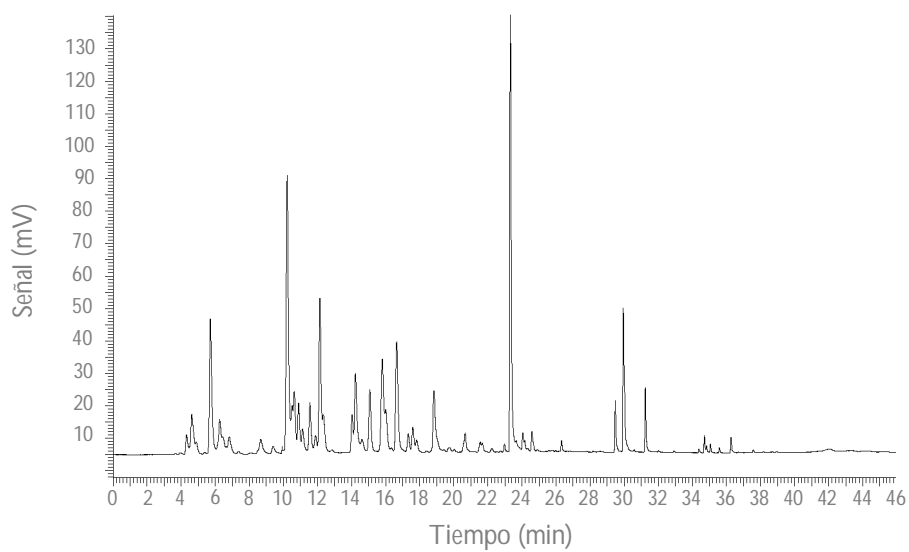


Figura VI.47. Cromatograma BP1 (C₆-C₉) correspondiente a la evaporación de gasolina 98

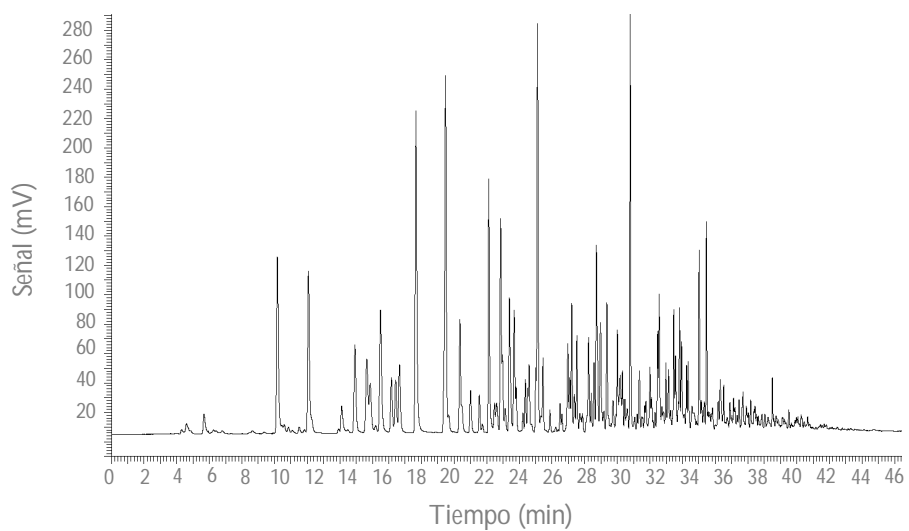


Figura VI.48. Cromatograma BP1 (C₆-C₉) correspondiente a la evaporación de diésel e+

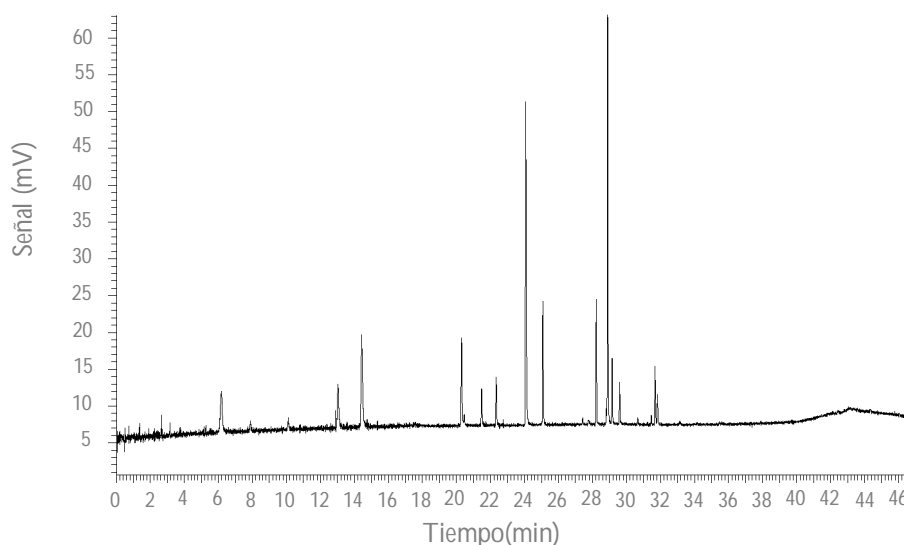


Figura VI.49. Cromatograma PLOT (C_2 - C_6) correspondiente a la evaporación de gasolina 95

El i-pentano fue el compuesto mayoritario en todos los tipos de combustibles, por lo que se tomará como trazador de la evaporación de combustible, hecho que apuntan numerosos autores como Guo *et al.* (2006) o Sauvage *et al.* (2009). A partir de esta premisa lo que se hizo fue calcular el porcentaje de la relación entre cada COV y el i-pentano para cada combustible por separado. En la tabla VI.18 se muestran estos porcentajes, únicamente para aquellos compuestos para los que la contribución fue importante en todos o, en al menos, alguno de los combustibles.

De los COV más ligeros, el n-pentano y los butanos fueron los que se obtuvieron en mayor proporción para todos los tipos de combustibles. El eteno y el etino, trazadores de combustión de combustibles, no se encontraron en la evaporación de ninguno de los ellos.

Dentro de los COV más pesados, el grupo BTEX solamente se encontró en elevadas relaciones con respecto al i-pentano en los combustibles diésel, y en menores niveles los trimetilbencenos. En las gasolinas, las relaciones entre el i-pentano y los COV más pesados fueron muy bajas.

A partir de estos resultados se puede tomar el i-pentano como trazador de evaporación de combustibles y es posible que aparezcan asociados a éste otros compuestos como n-pentano, butanos, octano, t2-butenos, tolueno, etilbenceno y xilenos. Incluso, compuestos como el hexano y los trimetilpentanos, que los hemos identificado como trazadores de la emisión desde una industria aceitera, aparecen en la evaporación de combustibles.

Tabla VI.18. Porcentaje de la relación entre diferentes COV e i-pentano en diferentes tipos de combustibles de vehículos

	gasolina 95	gasolina 98	diésel e+	diésel e+ 10
i-Butano	23	15	37	46
n-Butano	36	22	46	64
t2-Buteno	12	8	15	12
i-Pentano	100	100	100	100
n-Pentano	21	24	21	17
2MPE	11	10	16	14
3MPE	10	8	14	12
Hexano	8	7	27	41
Heptano	4	2	47	111
Tolueno	10	7	27	50
Octano	0	0	40	103
Etilbenceno	1	1	11	24
m+p-Xilenos	4	3	22	46
o-Xileno	1	1	8	18
1,3,5-TMB	0	0	9	25
1,2,4-TMB	0	0	2	36
1,2,3-TMB	0	0	5	13

La relación entre los diferentes COV aromáticos en los diferentes combustibles se muestran en la tabla VI.19, junto con los obtenidos en el apartado de relaciones entre contaminantes de este mismo capítulo.

Tabla VI.19. Relación entre algunos COV aromáticos en diferentes combustibles

		X/E	T/B
Combustibles	Gasolina 95	3,7	2,9
	Gasolina 98	3,8	2,9
	Diésel e+	2,0	4,6
	Diésel e+ 10	1,9	6,9
	Promedio	2,9	4,3
Muestras	Período de medida	2,9	3,4
	Período cálido	2,8	4,4

Si comparamos los valores promedios de las diferentes relaciones de los COV aromáticos obtenidos en la evaporación de combustibles con los obtenidos durante el muestreo se observa que son muy similares, por lo que se puede confirmar que se trata de emisiones frescas, como se había dicho en el apartado de relaciones entre COV, ya que para estas relaciones así obtenidas, el vapor se ha muestreado sin sufrir ningún tipo de reacción fotoquímica. Además, para el promedio obtenido en el período cálido del estudio podemos ver que son prácticamente iguales, por lo que la evaporación de combustibles es una fuente muy importante de COV en el punto de muestreo, principalmente en períodos de mayor temperatura ambiente.

VI.11.1.3 COMBUSTIÓN INDUSTRIAL

El SO₂ es un gas que se produce como consecuencia de las combustiones de combustibles fósiles con alto contenido en azufre como carbón, petróleo o gas. En el capítulo de la descriptiva general de la zona se ha visto que la concentración media de SO₂ ha ido disminuyendo en el punto de muestreo desde el 2003 y 2004 hasta el 2008, debido a las medidas adoptadas por las grandes instalaciones de combustión dentro del Plan Nacional de Reducción de Emisiones del año 2004.

Dada la obviedad de que las elevadas concentraciones de SO₂ medidas en el punto de muestreo provienen de alguna o de varias de las 4 instalaciones de combustión cercanas al punto de muestreo, en este apartado se estudiará la existencia o no de la relación entre el SO₂ y los COV durante episodios de elevados niveles de concentración del primero y las posibles instalaciones emisoras de ellos.

En la figura VI.50 se presenta la gráfica de la serie temporal del SO₂ durante el tiempo de duración del muestreo en la que puede observarse que en ninguna de las muestras se superó el valor límite horario de este contaminante para la protección de la salud humana (350 µgm⁻³). Durante el año 2008 no se llegaron a superar los 30 µgm⁻³ de concentración de este contaminante, por lo que se tomó este valor como referencia para distinguir episodios de SO₂. Así, los niveles de concentración superiores a 30 µgm⁻³ aparecen representados de color rojo y los inferiores a esta concentración son los puntos de color negro en la figura citada. Los meses más influenciados por concentraciones elevadas de este contaminante, aunque con una influencia muy baja, fueron los de junio del 2003 y del 2004 (en un 0,7 y 0,6% de las muestras totales recogidas en el período entero de muestreo), marzo del 2004 y octubre del 2003 (en el 0,5 % de las muestras).

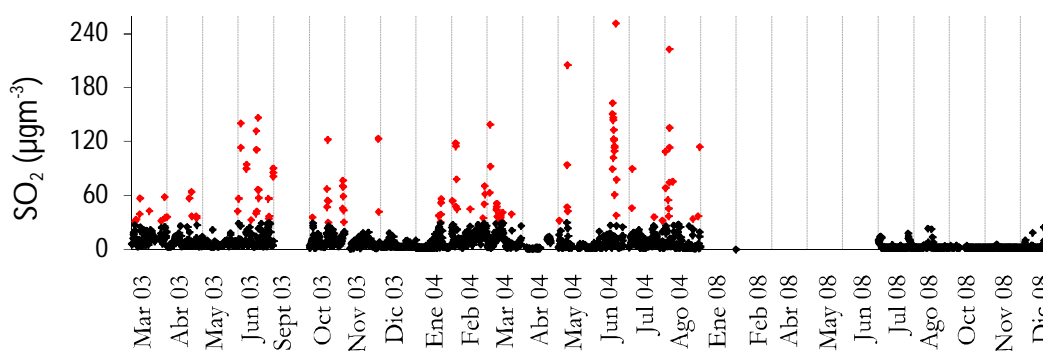


Figura VI.50. Evolución del SO_2 durante el período de muestreo

Tras realizar las representaciones horarias de los COV y el SO_2 durante los cuatro meses de mayor impacto de este último en el punto de muestreo, se observa que la elevación en los niveles de concentración del mismo puede llevar asociado un aumento de la concentración de COV. Cuando esta premisa ocurre, no todos los COV se ven influenciados de igual forma, e incluso algunos de ellos no sufren influencia en sus niveles de concentración. En junio del 2004 hubo un episodio de SO_2 que duró varias horas seguidas.

Los COV que más incrementan su concentración cuando los niveles de SO_2 sufren un aumento considerable (calculado como porcentaje de aumento respecto al nivel de concentración promedio de la semana de muestreo) fueron fundamentalmente los butanos y los pentanos, cuyos perfiles similares al SO_2 se representan en las gráficas de la figura VI.51. Otros COV como los t2 y c2-butenos, el t2-penteno, el etano o los BTEX también vieron incrementados sus niveles de concentración en varios puntos porcentuales con respecto a la media, pero en menor medida que los primeros. El propano y el propeno también vieron incrementadas sus concentraciones pero no podemos atribuirlo al mismo evento porque sus niveles se mantuvieron elevados durante más horas y se considera, como ya se ha dicho en numerosas ocasiones, que fueron debidos a fugas o pérdidas en los tanques de almacenamiento de propano de las viviendas próximas. Además, el aumento de los niveles de SO_2 también va asociado con aumento de los niveles de NO_2 y material particulado. Esto indica que se trata de una fuente de combustión industrial que utiliza combustibles con alto contenido en azufre. En las tres primeras gráficas, la dirección de viento durante los episodios de SO_2 fue de aproximadamente 310° . En esta dirección se encuentra ubicada una planta industrial dedicada a la refinación de petróleo, una central térmica y otras instalaciones industriales. En la última gráfica, la dirección de viento cambia drásticamente y los niveles de estos contaminantes se siguen manteniendo elevados, por lo que hay que

tener en cuenta que otras instalaciones ubicadas en otras direcciones también emiten SO_2 y COV.

Además de estas direcciones, ya se ha visto en la representación de los niveles de concentración de SO_2 frente a la dirección de viento que, aunque las concentraciones más elevadas de SO_2 provienen principalmente de la dirección NO-N ($292,5-22,5^\circ$), desde otras direcciones también existen elevados niveles de éste.

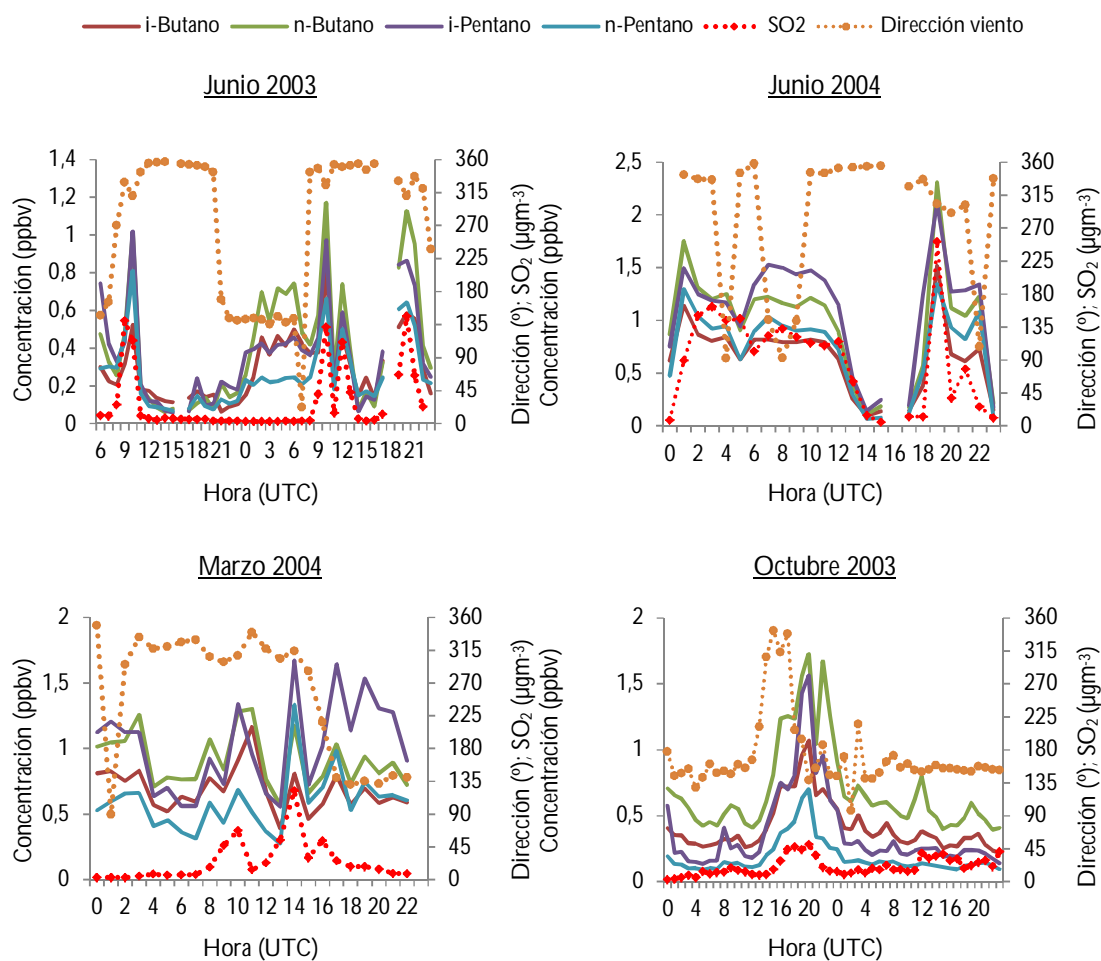


Figura VI.51. Perfil similar del SO_2 con butanos, pentanos y dirección viento

En otras ocasiones, el incremento de SO_2 no lleva asociado un incremento de COV, como es el caso del día representado en la figura VI.52. A pesar de que el viento sopla en la misma dirección que en las anteriores ocasiones, solo el SO_2 se ve influenciado sin notarse variaciones en los niveles de COV, por lo que nos lleva a pensar que no es únicamente la fuente de combustión industrial la que provoca elevados niveles de estos contaminantes. Puesto que los COV que mayor porcentaje de aumento presentaron en

sus niveles de concentración fueron los que en el estudio de evaporación de combustibles también eran mayoritarios, se puede pensar que estos niveles tan elevados de algunos COV, cuando el viento sopla del noroeste, no provienen mayoritariamente de las combustiones realizadas en las instalaciones de combustión cercanas al punto de muestreo y situadas en dicha dirección, sino que son debidas a pérdidas fugitivas de combustibles almacenados.

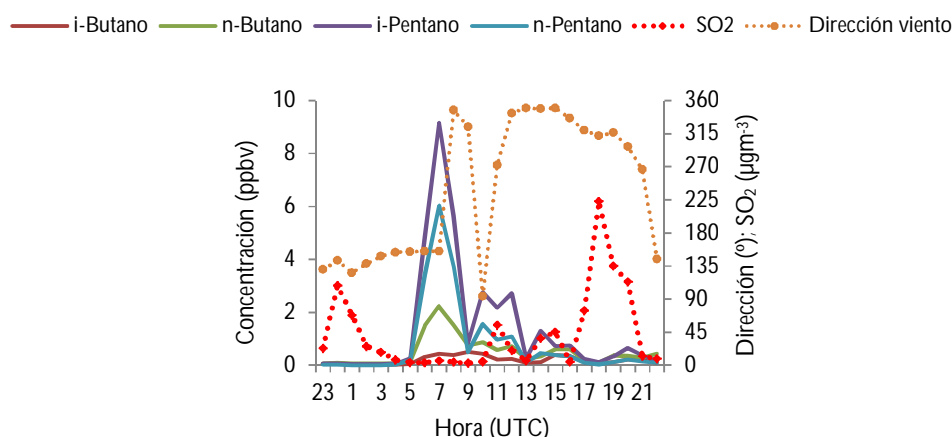


Figura VI.52. Perfil diferente del SO₂ con butanos, pentanos y dirección viento

Casi todos los niveles estudiados hasta ahora provenían de la dirección noroeste, pero también hay que tener en cuenta otras direcciones de viento que también transportan el SO₂ hasta el punto de muestreo, tal y como se ha comentado anteriormente y como se podía apreciar en la rosa de contaminación del SO₂.

VI.11.2 ANÁLISIS FACTORIAL

El Análisis Factorial es el nombre genérico que se da a una clase de métodos estadísticos multivariantes cuyo propósito principal es sacar a la luz la estructura subyacente en una matriz de datos. Analiza la estructura de las interrelaciones entre un gran número de variables no exigiendo ninguna distinción entre variables dependientes e independientes. Utilizando esta información calcula un conjunto de dimensiones latentes, conocidas como factores, que buscan explicar dichas interrelaciones. Es, por lo tanto, una técnica de reducción de dimensionalidad dado que si se cumplen sus hipótesis, la información contenida en la matriz de datos puede expresarse, sin mucha distorsión, en un número menor de dimensiones representadas por dichos factores.

El método de extracción de factores utilizado fue el de componentes principales, el cual explora toda la varianza de cada variable: la común al resto, la específica y la debida a errores de observación, siendo recomendable para reducción de datos y en conjuntos con varianza común elevada.

Para la realización del análisis se ha considerado adecuado (dado el pequeño número de variables analíticas) reducir la totalidad de las muestras (182 días x 21 muestras = 3.823) a 178 muestras de medias diarias y a 576 muestras correspondientes a medias mensuales horarias (26 meses x 22 horas). En todos los estudios se consideró el mismo número de factores mínimos a extraer (igual a 6) y se optó por rotar la matriz de factores mediante rotación Varimax con objeto de buscar una simplificación a la hora de la interpretación química. Del estudio de los factores se deduce que las cargas factoriales o *loadings* indican la correlación de cada COV con cada factor y, por tanto, están relacionadas con la composición de la fuente de emisión. Por su parte, las puntuaciones o *scores* se relacionan con la contribución de fuentes (Guo et al., 2007) a cada una de las muestras.

ANÁLISIS FACTORIAL DE LAS MEDIAS DIARIAS

En primer lugar se ha llevado a cabo el análisis factorial sobre los datos autoescalados procedentes de las medias diarias (n=178), después de eliminar tres variables: 2,2,4-TMP, octano y propino, ya que presentan valores por debajo del límite de cuantificación en más del 30% de las muestras. La matriz resultante es de dimensiones 178x31.

Los 6 factores (F) extraídos explican el 87,23% de la varianza (factor 1: 55,19%; factor 2: 12,07%; factor 3: 7,90%; factor 4: 5,63%; factor 5: 3,86%; factor 6: 2,58%).

En la representación de los *scores* en el espacio rotado (F1-F2, F1-F3 y F2-F3) (figura VI.53) se observa la separación de algunas muestras del resto de muestras. La representación del F1 frente al F2 separa todas las muestras del mes de marzo de 2003 (representadas en color rojo), el F1 frente al F3 separa las muestras del mes de marzo de 2003 y la muestra del 15 de octubre del 2003 (representada de color azul) del resto de muestras y los *scores* del factor 2 frente al factor 3 únicamente separa la muestra del 15 de octubre del 2003.

El primer factor viene definido principalmente por compuestos como n-pentano, ciclohexano, heptano, i-buteno, BTEX y 1,3,5-TMB que son los que mayores niveles de concentración y mayor variabilidad presentan en marzo de 2003 con respecto al resto de muestras.

El factor 2 viene dado en esencia por etano, butanos, eteno y etino. Por su parte, el t2-buteno, el c2-buteno, los trans y 1-pentenos, junto con el i-pentano, que es trazador de evaporación de combustibles, están definiendo el factor 3, separando la muestra del 15 de octubre del 2003 de las demás, por su alto contenido en i-pentano (6,3 ppbv de media diaria).

El factor 4 corresponde a la fuente de emisión de hexano y trimetilpentanos, que como se ha dicho anteriormente, proceden de la fábrica que se dedica a la molienda y refinado de semillas oleaginosas para la obtención de harinas y aceites (con *loadings* superiores o iguales a 0,8).

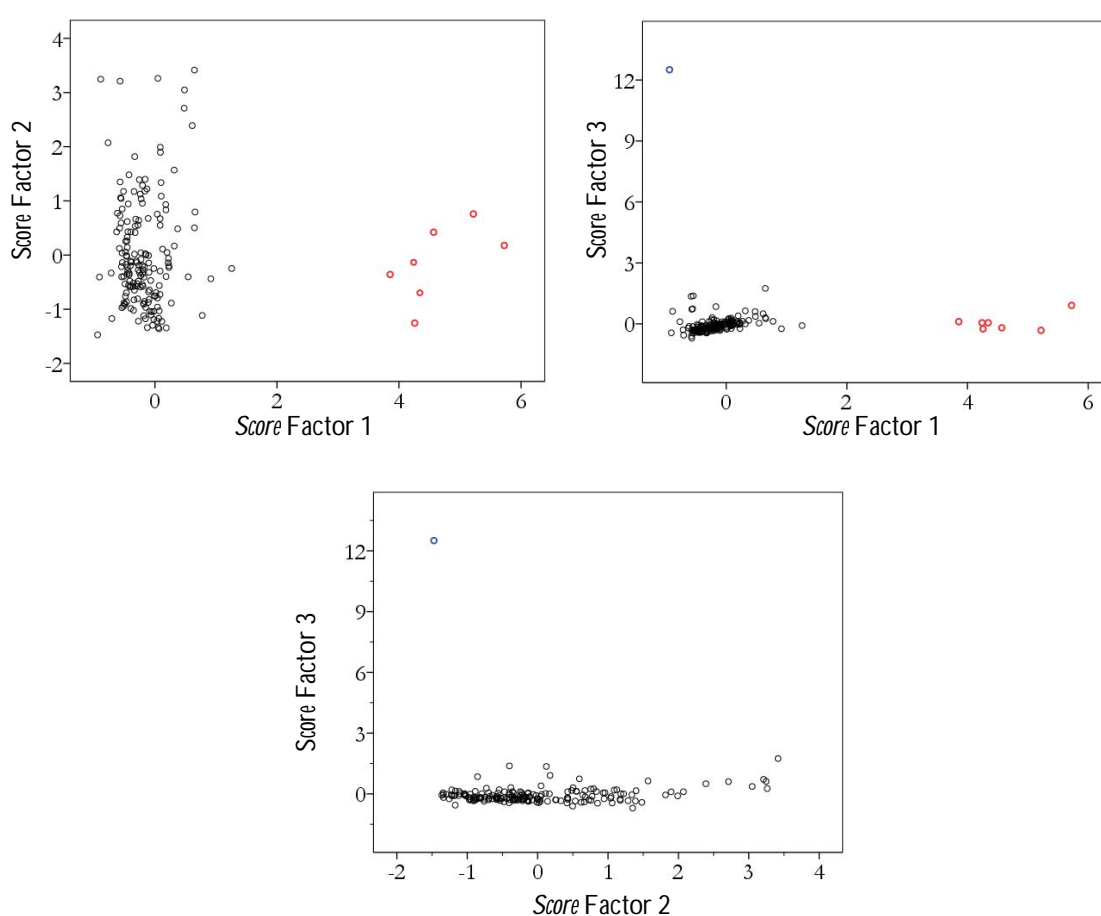


Figura VI.53. Representación de las puntuaciones (F1-F2, F1-F3 y F2-F3) de las medias diarias. Estudio estandarizado. Rotación Varimax

Si se eliminan los promedios diarios de todo el mes de marzo y el 15 de octubre de 2003, consideradas muestras anómalas por desviarse tan acusadamente del conjunto de muestras, los resultados obtenidos son similares a los anteriores pero al eliminar el

anterior factor 1, asociado al mes de marzo de 2003, todos los siguientes factores cambian de posición en cuanto a su importancia (tabla VI.20).

Tabla VI.20. *Loadings* de las medias diarias. Estudio estandarizado. Rotación Varimax

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
% Varianza	59,72	7,54	5,99	4,52
Etano	0,4	0,6	0,2	-0,4
Propano	0,5	0,3	0,2	0,3
i-Butano	0,8	0,5	0,1	0,0
n-Butano	0,7	0,5	0,1	0,0
i-Pentano	0,8	0,3	0,1	0,2
n-Pentano	0,6	0,2	0,2	0,3
2MPE	0,3	0,2	0,9	0,0
3MPE	0,3	0,2	0,9	0,0
Hexano	0,1	0,0	0,8	0,2
Ciclohexano	0,6	0,4	0,3	0,5
Heptano	-0,1	0,0	-0,2	0,0
Eteno	0,6	0,7	0,2	0,0
Propeno	0,2	0,1	0,3	-0,1
t2-Buteno	0,9	0,2	0,2	0,0
1-Buteno	0,8	0,5	0,2	0,0
Isobuteno	0,5	0,5	0,1	0,1
c2-Buteno	0,9	0,2	0,2	0,0
1,3-Butadieno	0,5	0,6	0,2	0,1
t2_penteno	0,7	0,4	0,3	0,3
c2-Penteno	0,6	0,3	0,3	0,4
1-penteno	0,7	0,4	0,2	0,4
Etino	0,5	0,7	0,1	-0,1
Isopreno	0,1	0,0	0,1	0,8
Benceno	0,5	0,8	0,1	0,0
Tolueno	0,5	0,6	0,3	0,3
Etilbenceno	0,5	0,7	0,3	0,4
m+p-Xilenos	0,5	0,6	0,3	0,3
o-Xileno	0,3	0,6	0,1	0,2
1,3,5-TMB	0,1	0,8	0,0	0,2
1,2,4-TMB	0,4	0,8	0,2	0,3
1,2,3-TMB	0,3	0,5	0,2	0,6

Loadings superiores o iguales a 0,7

Los 6 factores (F) extraídos explican el 84,56% de la varianza (factor 1: 59,72%; factor 2: 7,54%; factor 3: 5,99%; factor 4: 4,52%; factor 5: 3,99%; factor 6: 2,81%). En el factor 1 aparece el COV trazador de la evaporación de combustible: i-pentano, además de otros compuestos que también se vio que estaban presentes en la evaporación de combustibles.

El factor 2 engloba eteno, etino, benceno, etilbenceno, o-xileno y 135 y 124-TMBs. Se trata de un factor asociado a fuentes de combustión de biomasa, aunque también puede tener una gran participación de compuestos procedentes de la combustión de combustibles fósiles ya que muchos de ellos son trazadores de la emisión de los tubos de escape (Guo *et al.*, 2006; Sauvage *et al.*, 2009; Leuchner y Rappenglück, 2010; Guo *et al.*, 2011).

El factor 3 responde a la emisión de la fábrica de molienda y refino de semillas oleaginosas, con los mismos COV asociados que antes de eliminar anómalos.

El isopreno aparece solo en el factor 4 indicando las emisiones de tipo biogénico ya que, como se ha visto en capítulos anteriores, este compuesto no proviene de fuentes antropogénicas.

Al realizar la representación de las muestras en función de los tres primeros factores así obtenidos se obtienen las gráficas de la figura VI.54. La representación del F1 frente al F2 separa un conjunto grande de muestras con un comportamiento similar, que se encuentran ubicadas en el cuadrante inferior izquierdo. En el cuadrante superior izquierdo se encuentran todas las muestras que separa el factor 2, identificado como fuente de combustión de biomasa o de combustibles (G1). En este cuadrante se encuentran, entre otras, todas las muestras de medias diarias de febrero de 2008. En el apartado de fuentes de combustión ya se habían identificado varios “días de combustión de biomasa” en febrero de 2008, lo que confirma que el factor 2 está muy afectado por la combustión de biomasa. Estas muestras diarias de febrero de 2008 separadas de las demás por F2 están caracterizadas por altos valores de NO_x ($17\text{--}34 \mu\text{gm}^{-3}$) y material particulado ($\text{PM}_{10}=12\text{--}36 \mu\text{gm}^{-3}$; $\text{PM}_{2,5}=12\text{--}30 \mu\text{gm}^{-3}$; $\text{PM}_1=8\text{--}25 \mu\text{gm}^{-3}$), con un elevado porcentaje de contribución de las fracciones más finas al PM_{10} (más del 80% de PM_{10} es $\text{PM}_{2,5}$ y más del 60% es PM_1). Las muestras con *scores* positivos en el factor 1 presentan alto contenido en i-pentano, entre otros COV, y se separan las que presentan únicamente alto contenido en estos compuestos (cuadrante inferior derecho, G3) de las que son mezcla de evaporación de combustibles con combustión de biomasa y/o combustibles fósiles (cuadrante superior derecho, G2).

El factor 1 versus factor 3 muestra un conjunto de muestras (G4) caracterizadas por alto contenido en hexano y sus isómeros los metilpentanos, perteneciendo la muestra con mayor *score* en el factor 1 (de color naranja) al día 15 de abril del 2003, con medias diarias de estos compuestos mayores de 2 ppbv. Este día se obtuvieron los valores máximos más elevados de estos tres COV, alcanzando durante las 12 de la madrugada

(hora UTC) más de 23 ppbv (tabla VI.4 del apartado VI.3.2 de descriptiva anual de COV). También se separan varias muestras por el factor 1, con alto contenido en i-pentano y que son las antes denominadas G2 y G3, que en este gráfico aparecen juntas. Destaca una muestra que se separa de estos dos grupos (de color verde), que pertenece al día 16 de diciembre de 2003 y que presenta alto contenido tanto de hexano y trimetilpentanos como de los marcadores de combustión.

Y, por último, en la representación del factor 2 frente al factor 3 se diferencia de nuevo el conjunto de las muestras muy influenciadas por las emisiones de la fábrica de refino de semillas (G4) y las influenciadas por la combustión (G1).

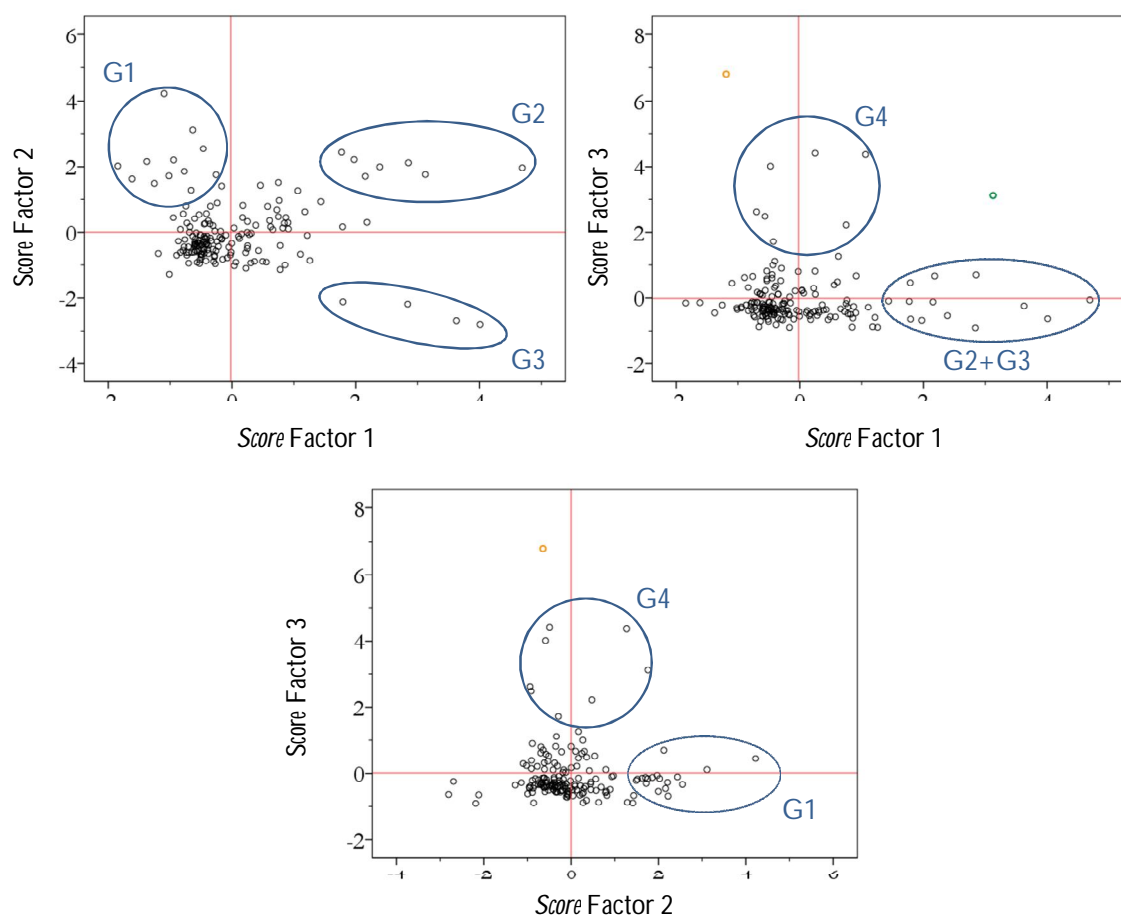


Figura VI.54. Representación de las puntuaciones (F1-F2, F1-F3 y F2-F3) de las medias diarias, tras la eliminación de las muestras anómalas de marzo y el 15 de octubre del 2003. Estudio estandarizado. Rotación Varimax

Parece deducirse, pues, que el lugar de muestreo está sometido a una situación en la que existe una mezcla de fuentes, es decir, aunque a partir de los *loadings* parecen

haberse identificado diferentes fuentes de emisión, seguramente todas ellas estén influenciadas por las emisiones del tráfico rodado que rodean la zona de estudio. De esta manera, el factor 1 se ha identificado con evaporación de combustible que puede proceder de diferentes puntos emisores (tanques de almacenamiento, distribución y transporte de éste y de las emisiones sin quemar de los tubos de escape), el factor 2 con la combustión de biomasa y de combustibles y el factor 3 se ha asociado a la fábrica de molturación y refino de semillas oleaginosas y tal y como ya se ha venido comentado en varios párrafos, los compuestos asociados a este factor aumentan sus niveles de concentración cuando la dirección de viento corresponde a la de la brisa de tierra. Esta brisa de tierra también puede arrastrar contaminantes procedentes de otras fuentes como emisiones vehiculares, combustiones industriales y no industriales, etc, que se mezclan antes de alcanzar el punto de muestreo.

Con el objeto de intentar mejorar la interpretabilidad de los resultados se ha realizado el mismo estudio pero sin autoescalar los datos (centrado en la media) porque así influye más la variabilidad que presentan los compuestos que los propios valores que tomen. Las variables con mayores niveles de concentración adquieren mayor importancia y, quizás, se puedan encontrar compuestos individuales trazadores de fuentes. Los resultados obtenidos difieren bastante de los anteriores (tabla VI.21) ya que ahora surge una nueva fuente claramente ligada a la emisión fugitiva de propano, que presenta elevadas puntuaciones en los tres primeros factores, lo que confirma la existencia de una importante mezcla de los compuestos asociados a varias fuentes.

El factor 1, además de presentar alto contenido de propano, también está definido por etano, eteno, etino, tolueno y los m+p-xilenos, indicando la mezcla de varias fuentes: emisión fugitiva de propano, combustión de biomasa y combustión de combustibles fósiles (Guo *et al.*, 2011).

El i-pentano, que es el trazador de evaporación de combustible aparece en el factor 2 junto con el propano, que no se emite a partir de esta fuente, tal y como se ha visto en el apartado VI.11.1.2, lo que vuelve a indicar otra clara mezcla de fuentes que se detectan combinadas en el punto de muestreo.

El hexano y sus isómeros, los trimetilpentanos, aparecen en el factor 3, junto con el propano indicando la mezcla de la emisión de la fábrica de molturación y refino de semillas oleaginosas junto con la emisión fugitiva de propano.

TablaVI.21. *Loadings* de las medias diarias. Estudio no estandarizado. Rotación Varimax

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
--	----------	----------	----------	----------

% Varianza	69,55	13,88	5,33	3,69
Etano	0,5	0,2	0,1	-0,5
Propano	0,6	0,6	0,3	0,1
i-Butano	0,1	0,2	0,0	0,0
n-Butano	0,2	0,2	0,0	-0,1
i-Pentano	0,2	0,3	0,1	0,0
n-Pentano	0,1	0,1	0,0	0,0
2MPE	0,1	0,1	0,3	0,0
3MPE	0,1	0,1	0,3	0,0
Hexano	0,0	0,1	0,3	0,1
Ciclohexano	0,0	0,0	0,0	0,0
Heptano	0,0	0,0	0,0	0,0
Eteno	0,6	0,2	0,1	-0,1
Propeno	0,1	0,1	0,1	0,0
t2-Buteno	0,0	0,0	0,0	0,0
1-Buteno	0,0	0,0	0,0	0,0
Isobuteno	0,1	0,0	0,0	0,0
c2-Buteno	0,0	0,0	0,0	0,0
1,3-Butadieno	0,0	0,0	0,0	0,0
t2_penteno	0,0	0,0	0,0	0,0
c2-Penteno	0,0	0,0	0,0	0,0
1-penteno	0,0	0,0	0,0	0,0
Etino	0,3	0,2	0,0	-0,1
Isopreno	0,0	0,0	0,0	0,0
Benceno	0,1	0,1	0,0	0,0
Tolueno	0,5	0,2	0,2	0,1
Etilbenceno	0,1	0,0	0,0	0,0
m+p-Xilenos	0,3	0,1	0,1	0,1
o-Xileno	0,1	0,0	0,0	0,0
1,3,5-TMB	0,0	0,0	0,0	0,0
1,2,4T-MB	0,1	0,0	0,0	0,0
1,2,3T-MB	0,1	0,1	0,0	0,0

Loadings superiores o iguales a 0,3

Al realizar la representación de las muestras en función de los tres primeros factores así obtenidos (no se recogen aquí por ser redundantes) se obtienen gráficas en las que no se separan las muestras con alto contenido en propano. Las muestras que se separan son las mismas que se separan en el estudio estandarizado.

ANÁLISIS FACTORIAL DE LAS MEDIAS MENSUALES HORARIAS

Una vez consideradas las medias diarias se ha realizado el análisis factorial sobre los datos autoescalados procedentes de las medias horarias mensuales de todos los datos (26 meses x 22 muestras = 576). Las 24 horas del mes de marzo de 2003, igual que en el estudio anterior, se separan de las demás muestras en los gráficos de *scores*, por lo que se eliminan del estudio. Y para comparar fácilmente los resultados con los de la sección anterior se vuelven a eliminar las mismas variables: 2,2,4-TMP, octano y propino. Se

obtiene una matriz de dimensiones 552x31 y se impone la misma condición inicial: número de factores máximos a extraer se fijó en 6.

Dos de las muestras difieren del comportamiento del grupo (figura VI.55) por lo que se consideran anómalas y se eliminan del estudio. Son las muestras pertenecientes a las 21 y 22 horas del mes de octubre del 2003 y presentan alto contenido en i-pentano principalmente.

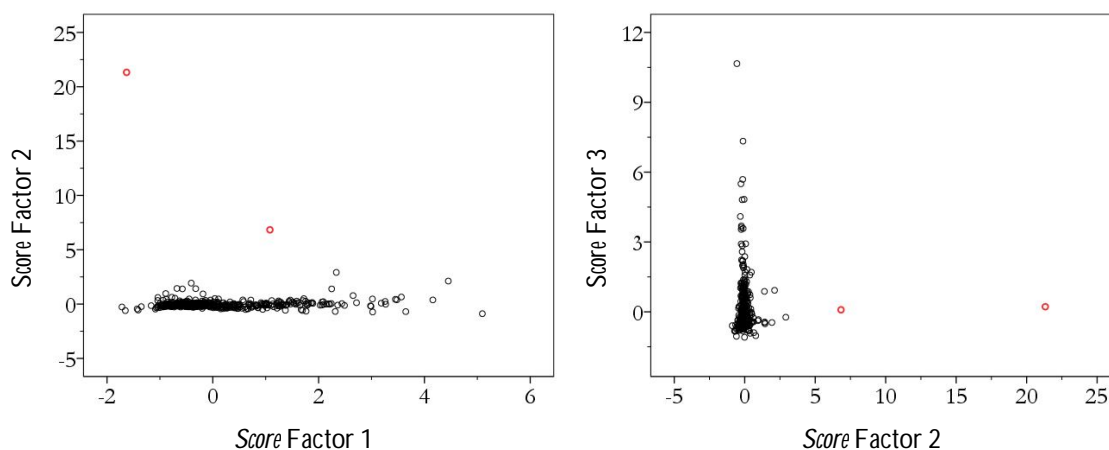


Figura VI.55. Representación de las puntuaciones (F1-F2, F1-F3 y F2-F3) de las medias mensuales horarias. Estudio estandarizado. Rotación Varimax

Tras eliminar dichas muestras se repite el análisis y los resultados obtenidos se muestran en la tabla VI.22.

El etano, los butanos, el eteno, los 1 e iso-butenos, el 1,3-butadieno, el etino, los BTEX, y los 135 y 124-TMBs presentan elevados *loadings* en el factor 1, pudiéndose relacionar este factor con la combustión de biomasa y/o combustibles fósiles.

El factor 2 engloba numerosos COV: i-pentano, ciclohexano, t2 y c2-butenos y pentenos. Se trata de la evaporación de combustibles.

El factor 3 está relacionado con la fábrica de elaboración de aceites, con elevados *loadings* de hexano y sus isómeros.

El isopreno, que representa las emisiones biogénicas, vuelve a presentar un elevado peso en el factor 4.

Tabla VI.22. *Loadings* de las medias mensuales horarias. Estudio estandarizado. Rotación Varimax

% Varianza	Factor 1 59,56	Factor 2 7,84	Factor 3 5,79	Factor 4 3,99
Etano	0,7	0,2	0,2	-0,5
Propano	0,3	0,2	0,2	0,2
i-Butano	0,7	0,5	0,2	-0,1
n-Butano	0,7	0,5	0,2	-0,1
i-Pentano	0,4	0,8	0,1	0,1
n-Pentano	0,5	0,6	0,3	0,2
2MPE	0,2	0,2	0,9	0,0
3MPE	0,2	0,2	0,9	-0,1
Hexano	0,1	0,2	0,9	0,1
Ciclohexano	0,4	0,7	0,3	0,4
Heptano	-0,1	0,0	-0,1	0,1
Eteno	0,8	0,4	0,2	-0,1
Propeno	0,1	0,1	0,1	0,1
t2-Buteno	0,4	0,8	0,1	-0,2
1-Buteno	0,7	0,6	0,2	-0,1
Isobuteno	0,7	0,4	0,1	0,0
c2-Buteno	0,4	0,9	0,1	-0,1
1,3-Butadieno	0,7	0,5	0,1	0,1
t2_penteno	0,4	0,8	0,1	0,1
c2-Penteno	0,3	0,7	0,4	0,3
1-penteno	0,3	0,8	0,1	0,2
Etino	0,8	0,5	0,1	-0,1
Isopreno	0,0	0,1	0,0	0,8
Benceno	0,8	0,4	0,1	-0,1
Tolueno	0,7	0,5	0,3	0,1
Etilbenceno	0,7	0,5	0,3	0,3
m+p-Xilenos	0,7	0,5	0,3	0,2
o-Xileno	0,8	0,5	0,2	0,2
1,3,5-TMB	0,8	0,2	0,0	0,1
1,2,4-TMB	0,8	0,4	0,2	0,1
1,2,3-TMB	0,6	0,3	0,3	0,5

Loadings superiores o iguales a 0,7

La representación de los *scores* del F1, F2 y F3 (figura VI.56) separa unas muestras (G3b) con alto contenido en eteno, etino y otros COV que definen el factor 1, principalmente desde la hora 20 hasta las 0 horas de febrero de 2008. De nuevo, febrero de 2008 vuelve a resaltar en el conjunto de muestras por posibles fuentes de combustión de biomasa.

El factor 2 separa muchas de las muestras horarias con los mayores niveles de i-pentano, algunas de las cuales también presentan altos niveles de SO₂ y el F3 separa todas las que contienen elevados niveles de hexano y trimetilpentanos, que pertenecen principalmente a horas de madrugada y fundamentalmente al año 2003. Las dos muestras de color morado pertenecen a las 20 horas de octubre y a las 10 horas de diciembre de 2003 y se caracterizan por niveles muy elevados de i-pentano (3,45 y 2,30

ppbv, respectivamente) y la muestra naranja pertenece a las 0 horas de la madrugada del mes de abril de 2003 con niveles de hexano y metilpentanos superiores a los 4 ppbv. Como ya se ha comentado en el estudio de medias diarias, estos valores de concentración tan elevados de estos tres COV pertenecen al día 15 de abril del 2003 y concretamente a la muestra de las 0 horas.

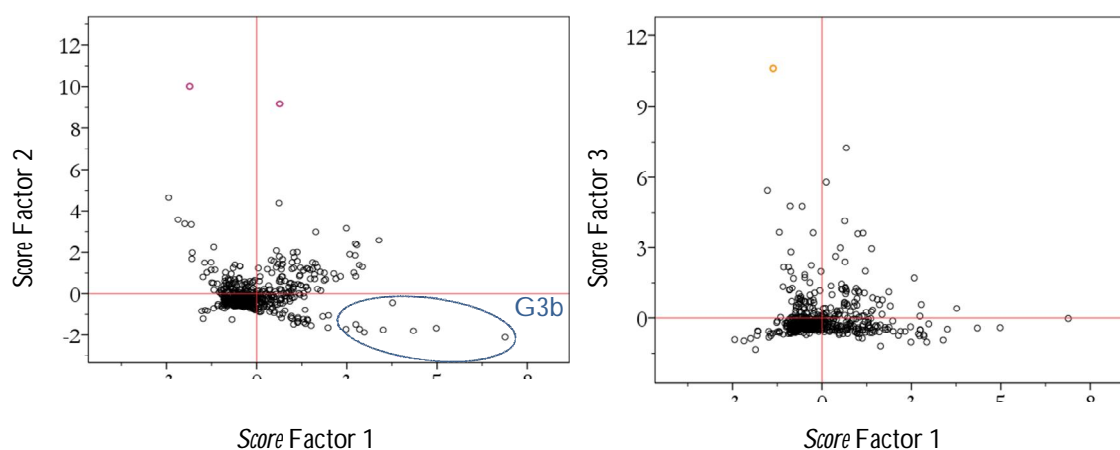


Figura VI.56. Representación de las puntuaciones (F1-F2 y F1-F3) de las medias mensuales horarias tras la eliminación de marzo de 2003 y dos muestras anómalas de octubre del 2003. Estudio estandarizado. Rotación Varimax

Se considerarán ahora los *scores* provenientes de las medias mensuales horarias sobre los cuales se aplicarán gráficos *Box-Whisker*, con el objeto de evaluar si existe evolución en función de la hora de muestreo (figura VI.57). Los bordes inferior y superior de la caja representan los percentiles 25 y 75, respectivamente, y la línea horizontal de color rojo representa la mediana. Las líneas exteriores ("bigotes") se extienden hasta los valores del cuartil más cercano $\pm 1,5$ veces el recorrido intercuartílico (percentil 75-percentil 25). Los valores que distan del cuartil más cercano en más de 1,5 y de 3 veces se representan separados de los bigotes, con círculos y asteriscos, respectivamente.

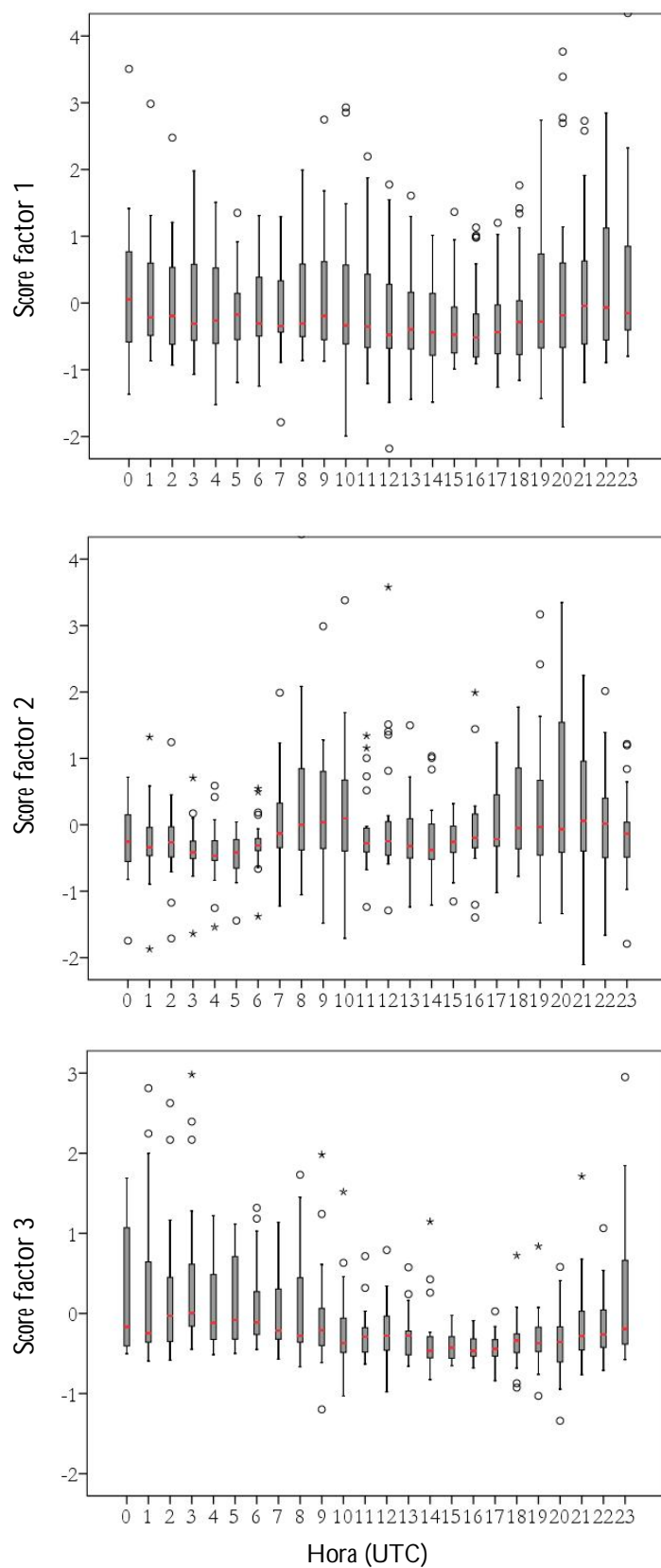


Figura VI.57. Diagramas de *Box-Whisker* de la evolución horaria de las puntuaciones de las medias horarias de los tres primeros factores

Se observa que para los factores 1 y 2 la distribución presenta máximos durante las horas de mayor tráfico, lo que nos vuelve a indicar la mezcla de fuentes de emisión en el punto de muestreo. Sin embargo, el factor 3 muestra un comportamiento diferente, con *scores* más elevados durante las horas nocturnas, que es cuando la brisa de tierra proviene de la dirección donde está ubicada la fábrica de refino de semillas oleaginosas, arrastrando los contaminantes que ésta emite.

Igual que en la sección anterior, se intentó mejorar la interpretación de los datos realizando el mismo estudio sin estandarización de los datos. Se eliminan cuatro muestras anómalas con alto contenido en propano y los resultados obtenidos son los siguientes (tabla VI.23):

Los 6 factores extraídos explican el 97,32% de la varianza, aunque solamente con los dos primeros factores ya se explica casi un 80% de ésta: 61,80% (factor 1); 17,85% (factor 2); 7,52% (factor 3); 5,98% (factor 4); 3,28% (factor 5); 0,90% (factor 6).

El propano, de forma igual al estudio anterior, presenta altos *loadings* en varios de los factores, pero principalmente en el factor 4, en el que se encuentra prácticamente sólo y le determina su gran importancia.

El factor 1 viene definido en esencia por el etano, el propano, el i-pentano, el eteno, el etino, el tolueno y los m+p-xilenos. Su origen parece ser la combustión de biomasa y/o de combustibles fósiles, evaporación de combustibles y emisión fugitiva de propano.

El factor 2 se correlaciona con la emisión de hexano y de metilpentanos, que como se ha explicado en múltiples ocasiones proviene de una fábrica de refino de semillas oleaginosas y también con la emisión fugitiva de propano.

El factor 3 presenta un elevado *loading*, pero negativo, para el etano, seguramente por ser el compuesto mayoritario y el que presenta menor degradabilidad fotoquímica.

Tabla VI.23. *Loadings* de las medias mensuales horarias. Estudio no estandarizado. Rotación

Varimax				
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
% Varianza	69,55	13,88	5,33	3,69
Etano	0,4	0,1	-0,5	0,1
Propano	0,6	0,3	0,2	1,8
i-Butano	0,2	0,0	0,0	0,0
n-Butano	0,2	0,1	0,0	0,1
i-Pentano	0,3	0,1	0,1	0,0
n-Pentano	0,1	0,0	0,0	0,0
2MPE	0,1	0,4	0,0	0,0
3MPE	0,1	0,4	0,0	0,0
Hexano	0,1	0,4	0,1	0,0
Ciclohexano	0,0	0,0	0,0	0,0
Heptano	0,0	0,0	0,0	0,0
Eteno	0,6	0,1	-0,1	0,1
Propeno	0,1	0,1	0,0	0,0
t2-Buteno	0,0	0,0	0,0	0,0
1-Buteno	0,0	0,0	0,0	0,0
Isobuteno	0,1	0,0	0,0	0,0
c2-Buteno	0,0	0,0	0,0	0,0
1,3-Butadieno	0,0	0,0	0,0	0,0
t2_penteno	0,0	0,0	0,0	0,0
c2-Penteno	0,0	0,0	0,0	0,0
1-penteno	0,0	0,0	0,0	0,0
Etino	0,4	0,0	-0,1	0,0
Isopreno	0,0	0,0	0,0	0,0
Benceno	0,1	0,0	0,0	0,0
Tolueno	0,6	0,2	0,1	0,1
Etilbenceno	0,1	0,0	0,0	0,0
m+p-Xilenos	0,3	0,1	0,0	0,0
o-Xileno	0,1	0,0	0,0	0,0
1,3,5-TMB	0,0	0,0	0,0	0,0
1,2,4-TMB	0,1	0,0	0,0	0,0
1,2,3-TMB	0,1	0,0	0,0	0,0

Loadings superiores o iguales a 0,3

Al realizar la representación de las muestras en función de los tres primeros factores así obtenidos (no se presentan) se obtienen gráficas en las que no separan las muestras con alto contenido en propano. Únicamente el factor 4 separa las muestras muy influenciadas por la emisión fugitiva de propano (figura VI.58) (G5). Dichas muestras corresponden a medias horarias correspondientes a las horas centrales del día de los meses de junio, septiembre, octubre y noviembre del 2003 principalmente.

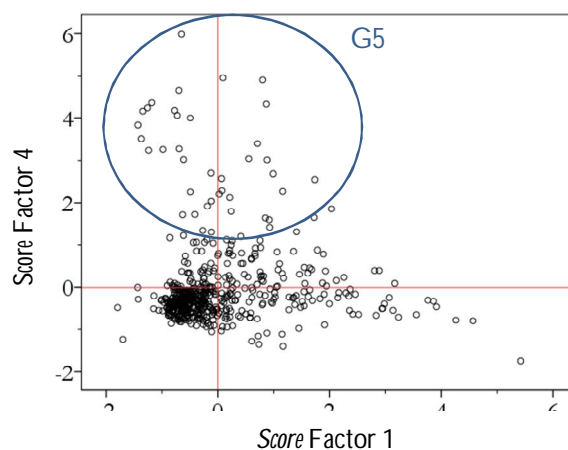


Figura VI.58. Representación de las puntuaciones (F1-F4) de las medias mensuales horarias tras la eliminación de marzo de 2003 y dos muestras anómalas de octubre del 2003. Estudio no estandarizado. Rotación Varimax

La dirección de viento predominante para las muestras correspondientes al cálculo de medias horarias mensuales englobadas en el grupo G5 fue norte ($337,5-22,5^\circ$) como puede apreciarse en la figura VI.59, que es la dirección de la ubicación de los tanques de almacenamiento de propano cercanos al punto de muestreo.

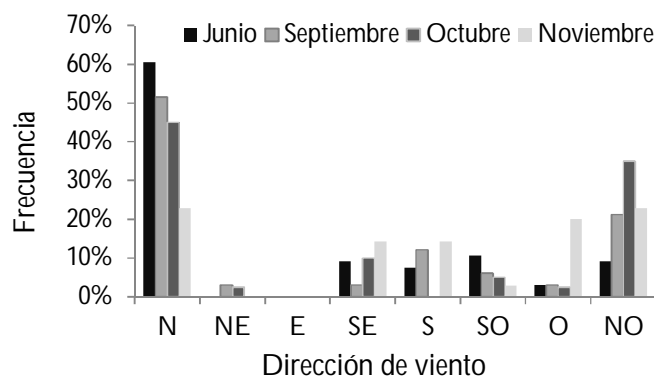


Figura VI.59. Direcciones de viento predominantes para las muestras de las medias horarias mensuales con alto contenido en propano (G5)

VI.12 CONCLUSIONES

La mayoría de los compuestos individuales presentaron sus niveles de concentración por encima del LC en menos del 80% de las muestras. Los alcanos fueron la familia de compuestos que más contribuyeron a la media interanual como a los promedios anuales, a continuación estuvieron los alquenos y los aromáticos, seguido de los alquinos y en menor porcentaje el isopreno. Si sumamos las contribuciones de los 10 compuestos mayoritarios se obtiene un porcentaje muy similar al de la contribución total por familias.

Para el estudio de gases y partículas se ha observado que no existe diferencia entre las medias de una semana de muestreo mensual y las medias totales, por lo que se puede suponer que con el muestreo de una semana al mes reflejaría las características anuales de esta zona, al ser una zona suburbana-rural, cuyos niveles están siempre por debajo del UEI, a excepción de las partículas PM_{10} para las que se necesitaría un período de medida de 5 años para confirmar que realmente están por encima de los umbrales de evaluación.

El benceno, único COV con valor límite legislado, no superó dicho valor en ninguno de los años. Otros COV considerados tóxicos (1,3-butadieno, hexano, 2,2,4-TMP y grupo TEX) presentaron niveles promedios anuales inferiores a 2 ppbv.

Los mayores niveles de concentración de COV, gases y partículas se registraron en los meses de invierno debido al uso de calefacciones, menor altura de la capa de mezcla y menor pérdida de algunos de los contaminantes por fotoquímica. La excepción a este perfil fueron el isopreno y el ozono que presentaron las mayores concentraciones en primavera-verano cuando la radiación solar y la temperatura fueron mayores.

Existe una relación directa entre los niveles de COV en el aire ambiente y los patrones de tráfico locales, por lo que el tráfico es una de las fuentes principales de contaminantes en el punto de muestreo. Otras fuentes como la emisión de propano y propeno desde tanques de almacenamiento cercanos al punto de muestreo o la emisión de hexano y sus isómeros los trimetilpentanos también han sido fácilmente identificadas.

Los coeficientes de correlación más elevados se registraron para algunos grupos de compuestos de la misma familia pero variaron según el período estudiado. Los butanos se correlacionaron durante todos los períodos, los pentanos presentaron estacionalidad en el coeficiente de correlación, aumentando drásticamente en la estación cálida, los trimetilpentanos y el hexano presentaron elevados coeficientes de correlación en todos

los períodos y del grupo BTEX, el benceno y el o-xilenos no se correlacionaron con los demás en todos los períodos. En cuanto a la correlación entre los COV y los demás contaminantes se obtuvieron coeficientes de correlación mucho más bajos. El etano, el eteno, el etino, el grupo BTEX, a excepción del o-xileno, y los trimetilbencenos fueron los que mejor se correlacionaron con el NO₂ pudiendo tener su origen principal en el tráfico.

Se han identificado compuestos individuales o conjuntos de compuestos como trazadores de algunas fuentes, como por ejemplo, el i-pentano como trazador de evaporación de combustibles y el eteno y el etino como trazadores de combustión de biomasa.

Las emisiones de SO₂, así como de la mayoría de los COV estudiados, durante episodios de viento proveniente de la dirección de ubicación del entorno industrial de la ciudad de A Coruña, se deben a la actividad industrial.

Las familias de compuestos que más contribuyeron en la química atmosférica fueron los aromáticos y los alquenos.

Aplicando sencillos conocimientos quimiométricos: análisis de componentes principales, se han conseguido identificar las posibles fuentes de COV, ya comentadas, que impactan en el punto de muestreo, aunque se ha corroborado la mezcla de fuentes existentes que complica el poder diferenciarlas bien.

VI.13 BIBLIOGRAFÍA

- Atkinson Roger. Gas phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds. 1. Alkanes and alkenes. *Journal of Physical Chemistry*, 26 (1997) 215-290.
- Atkinson Roger and Arey Janet. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews*, 103 (2003) 4605-4638.
- Bakeas Evangelos B. and Siskos Panayotis A. Volatile hydrocarbons in the atmosphere of Athens, Greece. *Environmental Science and Pollution Research*, 9 (2002) 234-240.
- Barletta Barbara, Meinardi Simone, Simpson Isobel J., Khawaja Haider A., Blake Donald R. and Rowland F. Sherwood. Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 3429-3443.
- Barletta Barbara, Meinardi Simone, Rowland F. Sherwood, Chan Chuen-Yu, Wang Xinming, Zou Shichun, Chan Lo Yin and Blake Donald R. Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 5979-5990.
- Barletta Barbara, Meinardi Simone, Simpson Isobel J., Zou Shichun, Rowland F. Sherwood and Blake Donald R. Ambient mixing of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in two major urban centers of the Pearl Delta (PRD) region: Guangzhou and Dongguan. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 4393-4408.

- Bruno Paolo, Caselli Maurizio, Gennaro Gianluigi de, Scolletta Lucia, Trizio Livia and Tutino Maria. Assesment of the impact produced by the traffic source on VOC level in the urban area of Canosa di Puglia (Italy). *Water Air Soil Pollution*, 193 (2008) 37-50.
- Calfapietra Carlo, Fares Silvano and Loreto Francesco. Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction. *Environmental Pollution*, 157 (2009) 1478-1486.
- Carter William. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Air and Waste Management Association*, 44 (1994) 881-899.
- Chang Chih-Chung, Chen Tai-Yih, Lin Chuan-Yao, Yuan Chung-Shin and Liu Shaw-Chen. Effects of reactive hydrocarbons on ozone formation in southern Taiwan. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 2867-2878.
- De Blas Maite, Navazo Marino, Alonso Lucio, Durana Nieves and Iza Jon. Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-flame ionization detection as complementary systems. *Science of the Total Environment*, 409 (2011) 5459-5469.
- Decisión 200/479/CE de la Comisión de 17 de julio de 2000, relativa a la realización de un inventario europeo de emisiones contaminantes (EPER) con arreglo al artículo 15 de la Directiva 96/61/CE del Consejo relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC). *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L192, 36-43.
- Derwent R. G., Davies T. J., Delaney M., Dollard G. J., Field R. A., Dumitrescu P., Nason P. D., Jones B. M. R. and Pepler S. A. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C₂-C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 297-312.
- Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de noviembre de 2000, sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L313, 12-21.
- Directiva 2004/42/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de abril de 2004, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos, por la que se modifica la Directiva 1999/13/CE. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas*, L143, 87-96.
- Durana N., Navazo M., Gómez M.C., Alonso L., García J.A., Ilardia J.L., Gangoiti G. and Iza J. Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area: Main results and contribution of non-traffic sources. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 2860-2872.
- Environment Systems, S.A. Determinación de COV tóxicos y precursores de ozono en la estación de medida del Parque Natural de Valderejo. <http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net> (última consulta realizada en marzo del 2012).
- Fernández-Villarrenaga V. Desarrollo de metodologías para el análisis de compuestos orgánicos volátiles (COV) en matrices ambientales. Tesis Doctoral. Universidade da Coruña. (2002)
- Fernández-Villarrenaga V., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D., Fernández-Fernández E. and X.-Tomás. C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air. *Science of the Total Environment*, 334-335 (2004) 167-176.
- Filella I. and Peñuelas J. Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 7752-7769.
- Godoi A.F.L., Ravindra K., Godoi R.H.M., Andrade S.J., Santiago-Silva M., Van Vaeck L., Van Grieken R. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A*, 1027 (2004) 49-53.

- Gómez Navazo M. Carmen. Evaluación de compuestos orgánicos volátiles en emplazamientos urbanos, de fondo urbano e industriales en la CAPV. http://www.ingurumena.ejgv.euskadi.net/r49-3614/es/contenidos/evento/contaminacion_atmosferica/es_jornada/adjuntos/2-4.pdf (última consulta realizada en mayo del 2011).
- Guenther A., Karl T., Harley P., C.Wiedinmyer, Palmer P. I. and Geron C. Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6 (2006) 3181-3210.
- Guo H., Lee S.C., Louie P.K.K. and Ho K.F. Characterization of hydrocarbons, halocarbons and carbonyls in the atmosphere of Hong Kong. *Chemosphere*, 57 (2004) 1363-1372.
- Guo H., Wang T., Blake D.R., Simpson I.J., Kwok Y.H. and Li Y.S. Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment*, 40 (2006) 2345-2359.
- Guo Songjun, Tan Jihua, Ma Yongliang, Yang Fumo, Yu Yongchan and Wang Jiewen. Characteristics of atmospheric non-methane hydrocarbons during high PM₁₀ episodes and normal days in Foshan, China. *Atmospheric Research*, 101 (2011) 701-710.
- Jia Chunrong, Batterman Stuart and Godwin Christopher. VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: Indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 2083-2100.
- Kalabokas P. D., Hatzianestis J., Bartzis J. G. and Papagiannakopoulos P. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery. *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 2545-2555.
- Kume Kazunari, Ohura Takeshi, Amagai Takashi and Fusaya Masahiro. Field monitoring of volatile organic compounds using passive air samplers in an industrial city in Japan. *Environment Pollution*, 153 (2008) 649-657.
- Lai C. H., Chen K. S., Ho Y. T. and Chou M. S. Characteristics of C₂-C₁₅ hydrocarbons in the air of urban Kaohsiung, Taiwan. *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 1997-2011.
- Lemieux Paul M., Lutes Christopher C. and Santoianni Dawn A. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30 (2004) 1-32.
- Leuchner Michael and Rappenglück Bernhard. VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II. *Atmospheric Environment*, 44 (2010) 4056-4067.
- Liu Junfeng, Mu Yujing, Zhang Yujie, Zhang Zhimin, Wang Xiaoke, Liu Yanjuand Sun Zhenquan. Atmospheric levels of BTX compounds during the 2008 Olympic games in the urban area of Beijing. *Science of the Total Environment*, 408 (2009) 109-116.
- Liu Pao-Wen Grace, Yao Yung-Chen, Tsai Jiun-Horng, Hsu Yi-Chyun, Chang Li-Peng and Chang Ken-Hiu. Source impacts by volatile organic compounds in an industrial city of Southern Taiwan. *Science of the Total Environment*, (2008) 154-163.
- Miller James N. and Miller Jane C. Estadística y quimiometría para química analítica, ed. M. Pearson Education S.A., España, 2002.
- Na Kwangsam and Kim Yong Pyo. Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 2603-2614.
- Navazo Marino, Duranaa Nieves, Alonso Lucio, García J. Antonio, Ildia J. Luis, Gómez M. Carmen and Gangoiti Gozton. Volatile organic compounds in urban and industrial

- atmospheres: measurement techniques and data analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 3 (2003) 199-217.
- Pacifico F., Harrison S.P., Jones C.D. and Sitch S. Isoprene emissions and climate. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 6121-6135.
- Parra M. A., González L., Elustondo D., Garrigó J., Bermejo R. and Santamaría J. M. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. *Science of The Total Environment*, 370 (2006) 157-167.
- Pérez-Rial D., López-Mahía P. and Tauler R. Investigation of the source composition and temporal distribution of volatile organic compounds (VOCs) in a suburban area of the northwest of Spain using chemometric methods. *Atmospheric Environment*, 44 (2010) 5122-5132.
- Pilidis Georgios A., Karakitsios Spyros P., Kassomenos Pavlos A., kazos Elias A. and Stalikas Constantine D. Measurements of benzene and formaldehyde in a medium sized urban environment. Indoor/outdoor health risk implications on special population groups. *Environment Monitoring Assessment*, 150 (2009) 285-294.
- Pio C.A., Legrand M., Alves C.A., Oliveira T., Afonso J., Caseiro A., Puxbaum H., Sanchez-Ochoa A., Gelencsér A. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 7530-7543.
- PRTR-España. Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. <http://www.prtr-es.es> (última consulta realizada en diciembre del 2010).
- Rafiqul-Hoque Raza, khillare P.S., Agarwal Tripti, Shridhar Vijay and Balachandran S. Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India. *Science of the Total Environment*, 392 (2008) 30-40.
- Ras Maria Rosa, Marcé Rosa Maria and Borull Francesc. Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragon region. *Science of the Total Environment*, 407 (2009) 4312-4319.
- Real Decreto 100/2011 de 28 de enero, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación. *Boletín Oficial del Estado*, 25, 9540-9568.
- Real Decreto 1073/2002 de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono. *Boletín Oficial del Estado*, 260, 38020-38033.
- Reimann Stefan, Calanca Pierluigi and Hofer Peter. The anthropogenic contribution to isoprene concentrations in a rural atmosphere. *Atmospheric Environment*, 34 (2000) 109-115.
- Roukos Joelle, Riffault Véronique, Locoge Nadine and Plaisance Hervé. VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations. *Environmental Pollution*, 157 (2009) 3001-3009.
- Saito Shinji, Nagao Ippei and Kanzawa Hiroshi. Characteristics of ambient C₂-C₁₁ non-methane hydrocarbons in metropolitan Nagoya, Japan. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 4384-4395.
- Sarkey Thomas Homas D., Wiberley Amy E. and Donohue Autumn R. Isoprene emissions from plants: why and how. *Annals of Botany*, 101 (2008) 5-18.
- Sauvage S., Plaisance H., Locoge N., Wroblewski A., Coddeville P. and Galloo J.C. Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons on three French rural areas. *Atmospheric Environment*, 43 (2009) 2430-2441.
- Schkolnik Gal and Rudich Yinon. Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 26-33.

- Tiwari Vasu, Hanai Yoshimichi and Masunaga Shigeki. Ambient levels of volatile organic compounds in the vicinity of petrochemical industrial area of Yokohama, Japan. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 3 (2010) 65-75.
- Viana M., López J. M., Querol X., Alastuey A., García-Gacio D., Blanco-Heras G., López-Mahía P., Piñeiro-Iglesias M., Sanz M. J., Sanz F., Chi X. and Maenhaut W. Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 1941-1957.
- Wang Xin-ming, Sheng Guo-ying, Fu Jia-mo, Chan Chuen-yu, Lee Shun-Cheng, Chan Lo Yin and Wang Zhi-shi. Urban roadside aromatic hydrocarbons in three cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China. *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 5141-5148.
- WHO. *World Health Organization*. Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe. WHO Regional Publications, *European Series*, No. 91, (2000).
- Wu Ben-Zen, Chang Chih-Chung, Sree Usha, Kong-Hawa Chiu and Lo Jiunn-Guang. Measurements of non-methane hydrocarbons in Tapei city and their impact on ozone formation on relation to air quality. *Analytica Chimica Acta*, 576 (2006) 91-99.
- Wu Chang-fu, Wu Szu-ying, Wu Yi-Hua, Cullen Alison C., Larson Timothy V., Williamson John and Liu L. J. Sally. Cancer risk assessment of selected hazardous air pollutants in Seattle. *Environment International*, 35 (2009) 516.
- Yang Kuang-Ling, Ting Chien-Chung, Wang Jia-Lin, Wingenter Oliver W. and Chan Chang-Chuan. Diurnal and seasonal cycles of ozone precursors observed from continuous measurement at an urban site in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 39 (2005) 2829-2838.
- Yassaa Nouredine, Meklati Brahim Youcef, Brancaleoni Enzo, Frattoni Massimiliano and Ciccioli Paolo. Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and saharian sites of Algeria. *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 787-801.
- Zhang Jungang, Wang Yuesi, Wu Fangkun, Lin Hong and Wang Weidong. Nonmethane hydrocarbon measurements at a suburban site in Changsha City, China. *Science of the Total Environment*, 408 (2009) 312-317.

CAPÍTULO VII. LÍNEAS FUTURAS

La determinación de la distribución por tamaño de las partículas atmosféricas con diámetro aerodinámico menor de 289 nm, también llamadas nanopartículas, es una de las líneas futuras. Ello supone una alternativa al utilizado en la actualidad de concentración en masa, principalmente en los estudios causa-efecto de partículas ultrafinas y sus efectos observados sobre la salud. Por ello, en este capítulo se realiza un estudio preliminar.

ÍNDICE

VII.1	INTRODUCCIÓN.....	313
VII.2	CONTADOR-CLASIFICADOR DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS	316
VII.3	GARANTÍA DE LA CALIDAD DE DATOS.....	319
VII.4	PROBLEMAS SURGIDOS.....	326
VII.5	RESULTADOS OBTENIDOS	329
VII.6	BIBLIOGRAFÍA	337

VII.1 INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas atmosféricas (partículas detectables de un diámetro de pocos nanómetros, $<0,1\mu\text{m}$) son perjudiciales cuando se inhalan, porque penetran en las partes inferiores de los pulmones donde su gran número puede vencer los mecanismos de defensa. Posteriormente, pueden ser transportadas por el torrente sanguíneo o sistema linfático a órganos vitales.

Se ha observado que una de las vías de formación del aerosol atmosférico es a partir de partículas de tamaño nanométrico y su posterior crecimiento hasta un tamaño que puede provocar un impacto ambiental (Dal Maso *et al.*, 2005).

Una de las propiedades más importantes de las partículas atmosféricas es su tamaño, ya que condiciona su comportamiento y proporciona información sobre su origen y evolución. Las distribuciones de tamaño tienen un papel importante en entender los procesos donde el aerosol está involucrado así como los cambios a corto y largo plazo asociados. Así la dispersión y absorción de la radiación dependen del tamaño de partícula y los estudios de los efectos sobre la salud necesitan conocer la distribución de tamaños para obtener la fracción de las partículas que se depositan en los pulmones.

En diversos estudios (Willeke y Whitby, 1975; Whitby, 1978) se puso de manifiesto en los años 70 que, de un modo general, la mayoría de los aerosoles atmosféricos tienen una distribución de tamaño con tres modos, según se indica en la figura siguiente. Esta distribución es acorde a los procesos de formación, crecimiento y desaparición a los que están sometidas las partículas (nucleación, Aitken y acumulación) figura VII.1.

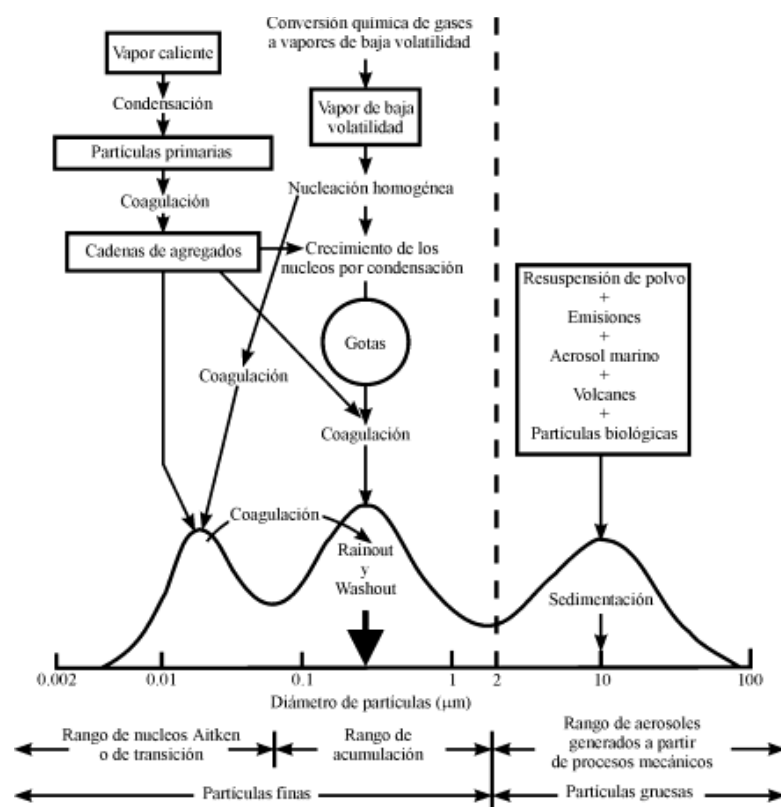


Figura VII.1. Distribución de tamaños de las partículas atmosféricas (adaptado por Whitby, 1978)

En los últimos años están aumentando los estudios sobre nucleación atmosférica de partículas en distintos lugares geográficos y distintas situaciones ambientales. Una vez formado el modo de nucleación, bien a partir de moléculas de ácido sulfúrico y agua, bien a partir de los compuestos orgánicos de emisiones una vez enfriadas, las partículas sufren procesos de coagulación o condensación de otros vapores, aumentando el tamaño de las partículas. El paso de las partículas de un rango a otro se produce por coagulación de las partículas de nucleación con partículas del rango de acumulación. Este proceso está favorecido por la gran movilidad de las partículas de nucleación y la gran superficie que presentan las partículas de acumulación (figura VII.2).

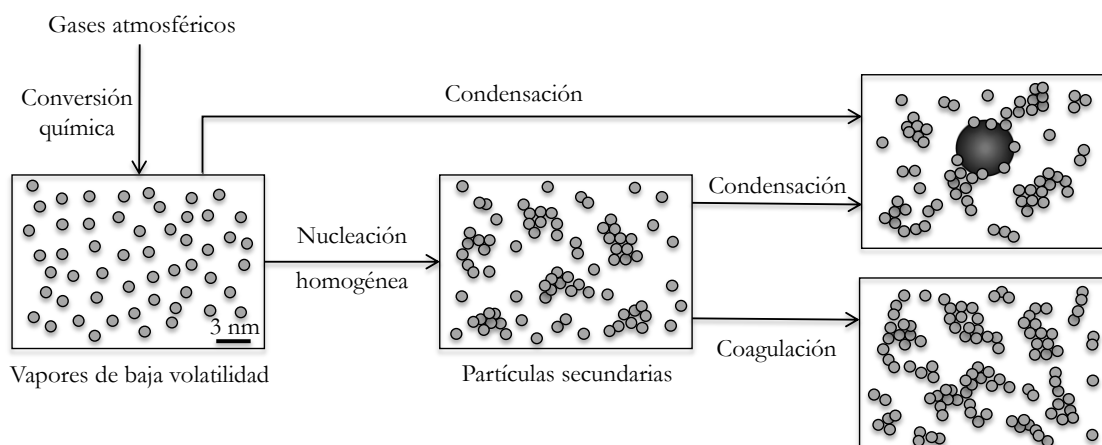


Figura VII.2. Mecanismo de formación de nanopartículas secundarias (adaptado de Justino, 2011)

El desarrollo de instrumentación capaz de medir las distribuciones de tamaño del aerosol ha sido clave para entender la formación de partículas como aerosol secundario: en la atmósfera de la tierra, en bosques boreales remotos, en zonas urbanas altamente pobladas, en áreas antárticas, en la capa límite en zonas costeras, en regiones industrializadas y agrícolas (Dal Maso et al. 2005).

Las partículas y aerosoles pueden ser caracterizados por diferentes propiedades: concentración en número, concentración en masa, tamaño de partícula, forma, densidad, volumen, etc. Por otro lado, como ya se ha visto en capítulos anteriores, los actuales estándares de calidad del aire ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) están basados en las concentraciones máscas de partículas. El Grupo de Trabajo sobre materia particulada de la Comisión Europea reconoce que son necesarios más estudios sobre otros indicadores de la concentración de aerosoles para establecer una regulación complementaria a PM_{10} y $PM_{2.5}$. Estas concentraciones no son las más adecuadas para medir las partículas menores de 100 nm, donde lo que realmente domina son las concentraciones numéricas. De este modo, los actuales estándares podrían ser insuficientes para permitir alcanzar conclusiones sobre la relación entre las partículas ultrafinas y sus efectos observados sobre la salud.

Por estas razones es importante medir las distribuciones de tamaño de partículas con el fin de entender completamente los efectos ambientales de las partículas atmosféricas, tanto los procesos que llevan a la transformación de unos modos en otros, la dinámica de partículas, así como su influencia en el ambiente. Adicionalmente a los trabajos de nucleación ya mencionados en la revisión realizada por Kulmala et al. en 2004, se han realizado medidas de las distribuciones numéricas en muchas ciudades europeas y norteamericanas, como por ejemplo Birmingham (Harrison et al., 1999),

Atlanta (Woo *et al.*, 2001), Helsinki (Hussein *et al.*, 2004), Leipzig (Wehner y Wiedensohler, 2003), Pittsburgh (Stanier *et al.*, 2004), etc. También se ha realizado en distintos tipos de estaciones: rurales, por ejemplo Finlandia (Mäkelä *et al.*, 1997) y en estaciones de fondo urbano, por ejemplo España (Pey *et al.*, 2008), de fondo rural y costero en España (Sorribas *et al.*, 2006), fondo ártico y costero (Sorribas *et al.*, 2009) o de fondo troposférico p.e. en la Antártida (Gras, 1993). Todo ello con el fin de tener una base de datos que permita relacionar la dinámica atmosférica, las fuentes de emisión de gases y partículas, el entorno geográfico y las propiedades de las partículas existentes, para posteriormente predecir su influencia ambiental y sus efectos sobre la salud, tanto en el momento de su generación o emisión y a lo largo del tiempo que se mantengan en la atmósfera.

La medida en número de partículas surge como una corriente científica acerca de la medida en número de partículas (mejor que la concentración en masa) podría constituir una mejor predicción de los efectos sobre la salud. Las partículas ultrafinas pueden entrar en el sistema circulatorio y son capaces de causar efectos agudos y crónicos en la salud ya que pueden penetrar en los orgánulos celulares como en las mitocondrias. Por ello, en los últimos años, el número de estudios relacionados con la distribución de tamaños ha ido incrementándose y actualmente en España existen seis grupos realizando estudios sobre las nanopartículas atmosféricas en cinco localizaciones distintas: Barcelona (IDAEA-CSIC/Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua-Consejo Superior de Investigaciones Científicas), Huelva (El Arenosillo-INTA/Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial), A Coruña (UDC/Universidad de A Coruña), Madrid (CIEMAT/Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas), la isla de Tenerife (CIAI-AEMET/Centro de Investigación Atmosférica de Izaña-Agencia Estatal de Meteorología) y Granada (CEAMA/Centro Andaluz de Medio Ambiente), que conforman la denominada Red Española de DMAs Ambientales (REDMAAS), creada en enero del 2010, cuyo principal objetivo es la cooperación entre los diferentes grupos para resolver problemas comunes y optimizar sus instalaciones y protocolos.

VII.2 CONTADOR-CLASIFICADOR DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS

El espectrómetro SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) es un sistema automático que mide la distribución por tamaños de los aerosoles. Las partículas son clasificadas en un clasificador electrostático mediante la técnica de detección por movilidad eléctrica y su concentración es medida con un contador de partículas por condensación de agua

(WCPC, *Water Condensation Particle Counter*). El sistema está compuesto por un clasificador Electrostático TSI modelo 3080L, un analizador de movilidad eléctrica TSI modelo 3081 (DMA, *Differential Mobility Analyzer*) y un contador de partículas TSI modelo WCPC3785, con un rango de partículas medidas que varía en función del tipo de impactador (7,37-429 nm) (figura VII.3).

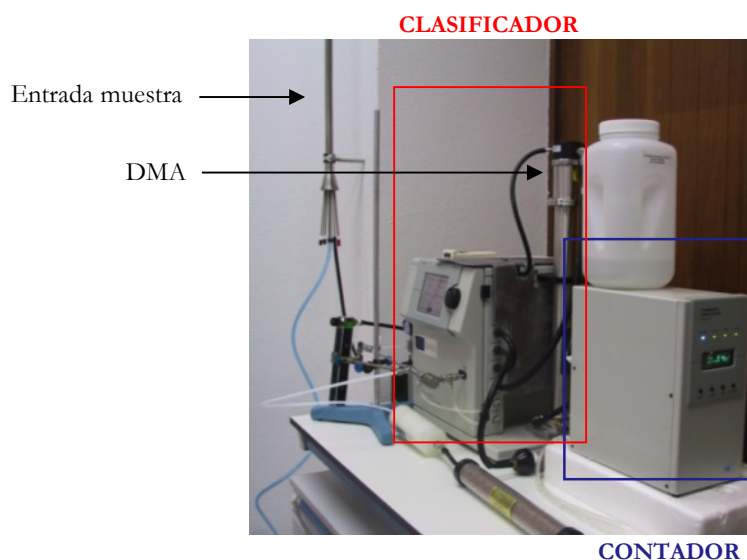


Figura VII.3. SMPS. Contador-clasificador de partículas nanométricas

El clasificador de nanopartículas cuenta con un neutralizador de Kr-85 y para su manejo fue necesario disponer de la correspondiente autorización del Consejo de Seguridad Nuclear para poder trabajar con dicho equipo en una zona vigilada, ya que está considerada como una instalación radiactiva de segunda categoría. El clasificador consiste en un cargador bipolar Kr-85 para neutralizar la carga de las partículas, controladores de flujos y de alto voltaje, y un analizador de movilidad diferencial que separa las partículas basándose en su movilidad eléctrica.

El aerosol atmosférico micrométrico, que entra a través de una toma de muestra situada a una altura de aproximadamente 5 m del suelo y pasa a través del cargador bipolar radiactivo, estableciéndose un nivel de equilibrio de cargas sobre las partículas, como consecuencia de las colisiones de los iones del gas radiactivo (Kr-85) con dichas partículas.

Así seguidamente, las partículas entran en el DMA y se separan de acuerdo con su movilidad eléctrica, y no con su carga, siendo este parámetro inversamente proporcional a su tamaño. Las partículas atraviesan el DMA siguiendo un flujo laminar. En el centro se genera un campo eléctrico cambiante y las partículas cuya movilidad

eléctrica corresponda al campo establecido en cada instante, salen del DMA creando un flujo monodisperso (de un tamaño de partícula dado) que entra en el contador.

El flujo del aerosol monodisperso entra en el CPC (figura VII.4). Este instrumento se basa en la técnica de condensación, que deposita el fluido de trabajo (agua) sobre la partícula que crece o “amplifica” su tamaño hasta un valor que puede ser fácilmente detectado por el detector óptico. El aerosol entra en el CPC y pasa a una región húmeda saturándose con vapor de agua y equilibrando su temperatura. Entonces pasa a la sección de crecimiento, en la cual las paredes mojadas se calientan para producir una elevada presión de vapor. La elevada difusividad del vapor de agua permite que éste alcance el centro de la corriente de muestra a una velocidad mayor de la que pueda equilibrarse a temperaturas mayores cerca de las paredes. Esto resulta en condiciones de supersaturación a lo largo del radio de la corriente de muestra. Las partículas actúan como núcleos de condensación. El agua continua condensando sobre las partículas a medida que éstas pasan por la sección de crecimiento, amplificando su tamaño para poder ser detectadas por el detector óptico.

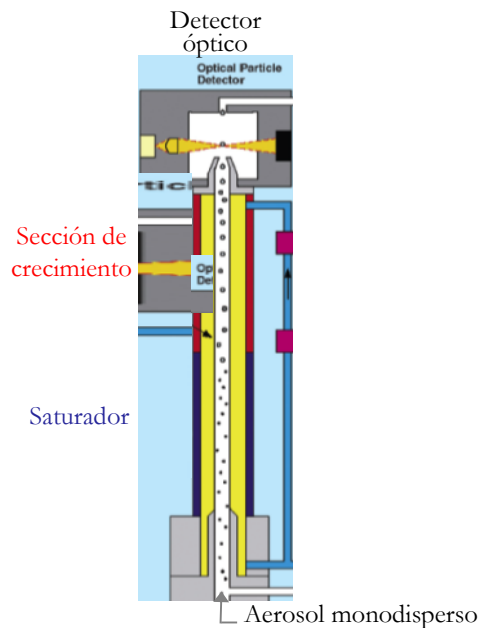


Figura VII.4. Diagrama reducido del contador de partículas

Los datos son registrados en un PC a través del software AIM®, que permite visualizar los datos del número de partículas según los diferentes tamaños, en gráficas o tablas (figura VII.5).

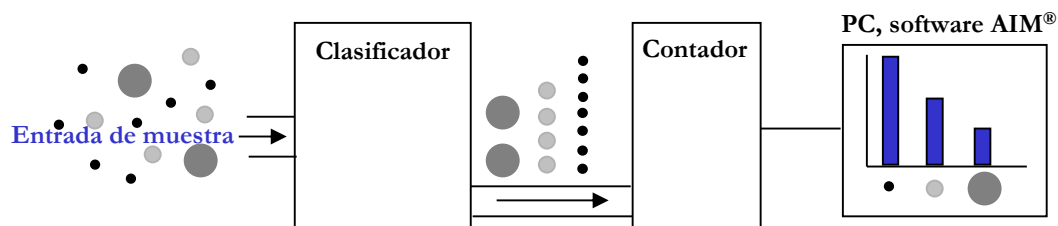


Figura VII.5. Esquema de operación del SMPS

VII.3 GARANTÍA DE LA CALIDAD DE DATOS

No existen estándares para comparar la distribución de partículas por tamaños o el conteo eficientes. Es por ello que la integración en la red española de DMAs ambientales ha permitido la calibración del SMPS, así como la intercomparación de las medidas que proporciona con las obtenidas con otros instrumentos, algunos muy diferentes en cuanto a las características de medida.

Para realizar la calibración del clasificador de partículas se utilizan disoluciones acuosas de partículas esféricas de látex, de un tamaño determinado (80 y 200 nm). Las suspensiones se aerolizan en un atomizador de Collison y se empujan hacia el equipo con un gas portador, pasando a través de un secador con partículas de gel de sílice, para no introducir humedad en el DMA (figura VII.6).

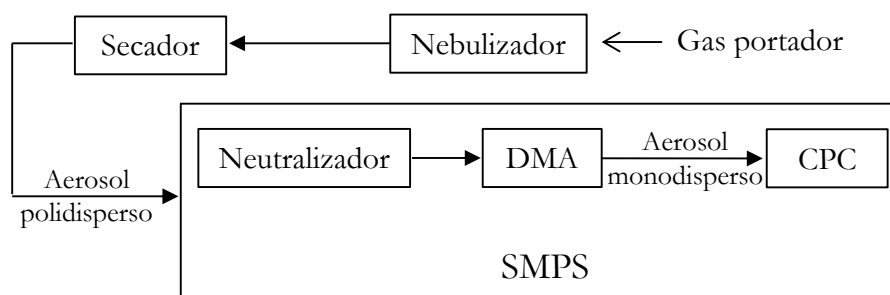


Figura VII.6. Esquema de la calibración de la distribución de tamaños

Los contadores de partículas se comparan entre sí para verificar su buen funcionamiento. Para ello se colocan varios CPC en paralelo y se realizan mediciones durante varias horas.

Hasta la fecha se ha realizado la calibración e intercomparación de los diferentes instrumentos pertenecientes a los grupos de la REDMAAS en dos ocasiones: abril y

julio del 2010 y octubre del 2011 (figura VII.7). Ambas se realizaron en las instalaciones del INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial) en El Arenosillo (Huelva).



Figura VII.7. Equipos de los diferentes grupos de la REDMAAS durante la segunda campaña de calibración e intercomparación de equipos

INTERCOMPARACIÓN DE EQUIPOS EN ABRIL Y EN JULIO DEL 2010

Para la primera intercomparación y calibración de equipos, el grupo del IUMA solamente pudo asistir con el contador de partículas (CPC) debido a que en esa fecha el DMA estaba siendo reparado.

Para realizar la intercomparación de los CPC, se pusieron a medir simultáneamente cinco equipos de diferentes modelos (3025, 3775, 3785, 3010 y 3776) con una resolución de medida de 1 minuto. Todos los modelos, a excepción del 3785 (que es el CPC perteneciente al IUMA), utilizan butanol como líquido de condensación. Los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios (figura VII.8). Para concentraciones inferiores a 4000 partículas por cm^3 todos los equipos miden prácticamente igual pero la diferencia en las medidas se encontraron para las concentraciones superiores a ese valor, en las que tres de los CPC miden casi similar pero dos de ellos se desvían: con el modelo 3010 se obtienen concentraciones inferiores y con el 3785 se obtienen concentraciones superiores. La diferencia entre el modelo 3010 y los otros tres es el límite inferior de medida, ya que éste comienza a medir partículas de tamaño superior a $3\ \mu\text{m}$ mientras los otros comienzan en $10\ \mu\text{m}$ y el modelo 3785 puede medir concentraciones superiores tal y como describe Hering y colaboradores en 2005.

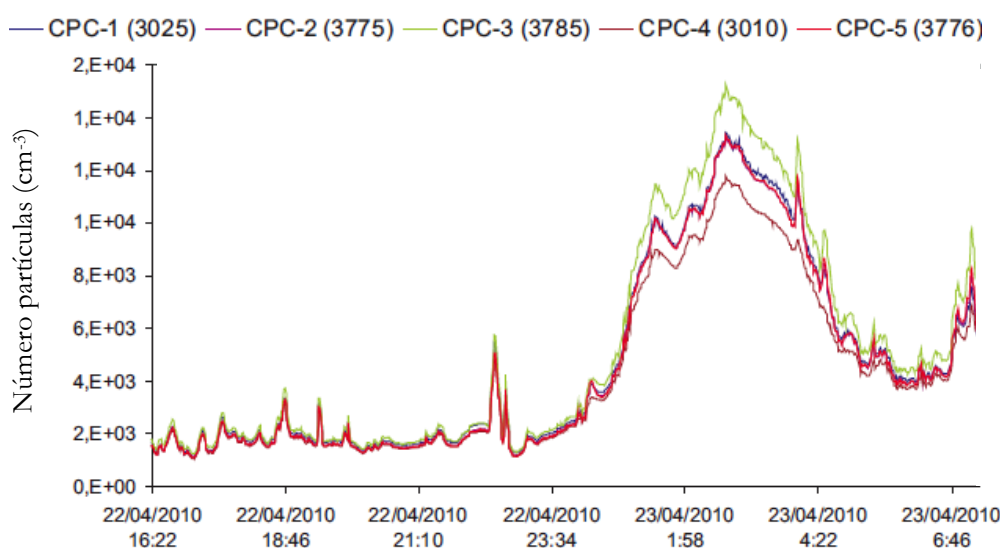


Figura VII.8. Intercomparación de diferentes CPC

En el momento en el que el DMA funcionaba correctamente (julio 2010), se trasladó el equipo a las instalaciones del CIEMAT (Madrid) para llevar a cabo la calibración del DMA y una intercomparación entre dos SMPS.

La calibración del DMA se realizó con dos disoluciones acuosas de partículas de látex de 80 y 200 nm. Las suspensiones se aerolizaron en un atomizador de Collison y se empujaron hacia el equipo con un gas portador (aire).

Para las partículas de látex de 200 nm, el tamaño obtenido fue de 194,6 nm, y para las de 80 nm fue de 79,1 nm (el siguiente tamaño que mide el equipo es de 82 nm). El mismo resultado se obtuvo para los tres DMA calibrados en El Arenosillo en la campaña anterior, lo que parecía indicar que el problema estaba en el látex de 200 nm, que posee partículas de un tamaño próximo a 190 nm.

Como puede observarse en la figura VII.9, además del número de partículas obtenido para el tamaño de las partículas de látex, se han obtenido un gran número de partículas de menor tamaño, debido probablemente al residuo acuoso.

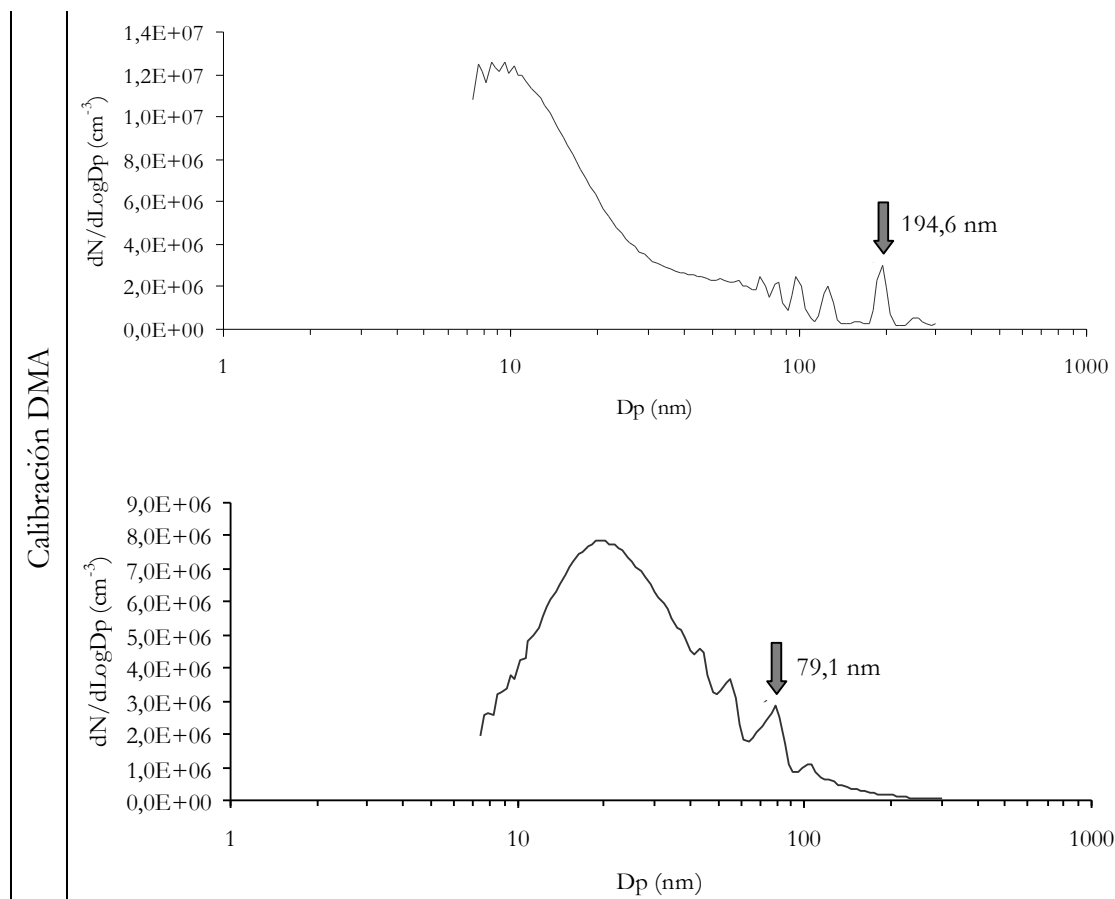


Figura VII.9. Calibración DMA con partículas de látex de 80 y 200 nm

Para la intercomparación de ambos SMPS, se llevaron a cabo medidas simultáneas de aire ambiente durante varias horas (15 horas aproximadamente) con una resolución de medida de 2 minutos. El SMPS perteneciente al IUMA se ha comparado con el SMPS del grupo del CIEMAT que consta del mismo modelo de clasificador pero distinto CPC (un CPC que utiliza butanol como líquido de condensación). En la figura VII.10 se muestran cuatro gráficas pertenecientes a cuatro instantes diferentes del muestreo.

El SMPS del IUMA midió un poco más de concentración que el otro, principalmente en las partículas más pequeñas. Este hecho se debe a que el contador del IUMA trabaja a mayor caudal que el del CIEMAT (10 lpm frente a 3 lpm), lo que reduce las pérdidas por difusión para esos tamaños.

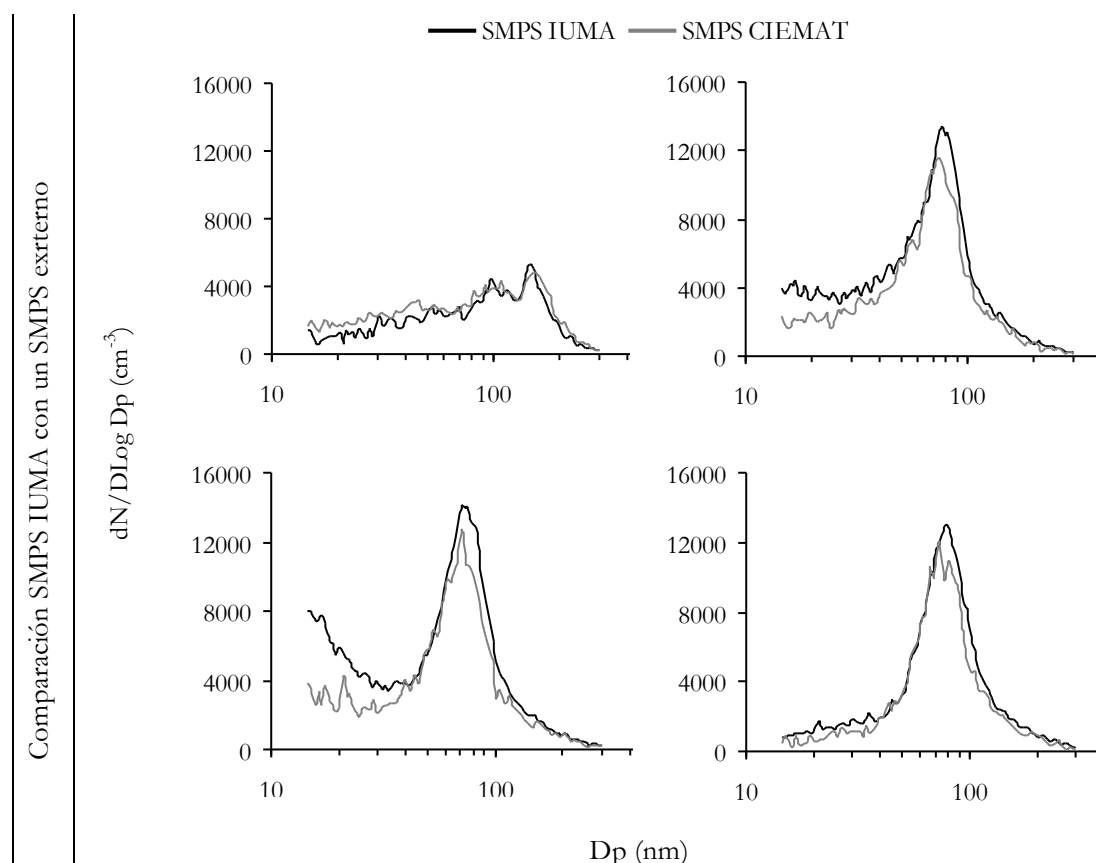


Figura VII.10. Intercomparación del SMPS del IUMA con otro SMPS (CIEMAT)

INTERCOMPARACIÓN DE EQUIPOS EN OCTUBRE DEL 2011

Para la segunda campaña de intercomparación y calibración de equipos realizada en El Arenosillo por la REDMAAS, el IUMA ya pudo asistir con el equipo completo pudiéndose realizar la calibración del DMA y las intercomparaciones del CPC y del equipo completo (clasificador-contador) con otros equipos.

El DMA se volvió a calibrar con partículas esféricas de látex en disolución acuosa, con tamaños de 80 y 200 nm (figura VII.11).

Para el tamaño de 80 nm todos los equipos midieron un máximo en ese diámetro a excepción del equipo del IUMA que se desvió un 5,8 % de ese tamaño. Lo mismo ocurrió para el tamaño de 200 nm, todos los equipos midieron un máximo a 190 nm, siendo nuevamente el equipo del IUMA el que volvió a mostrar una desviación (9,3%).

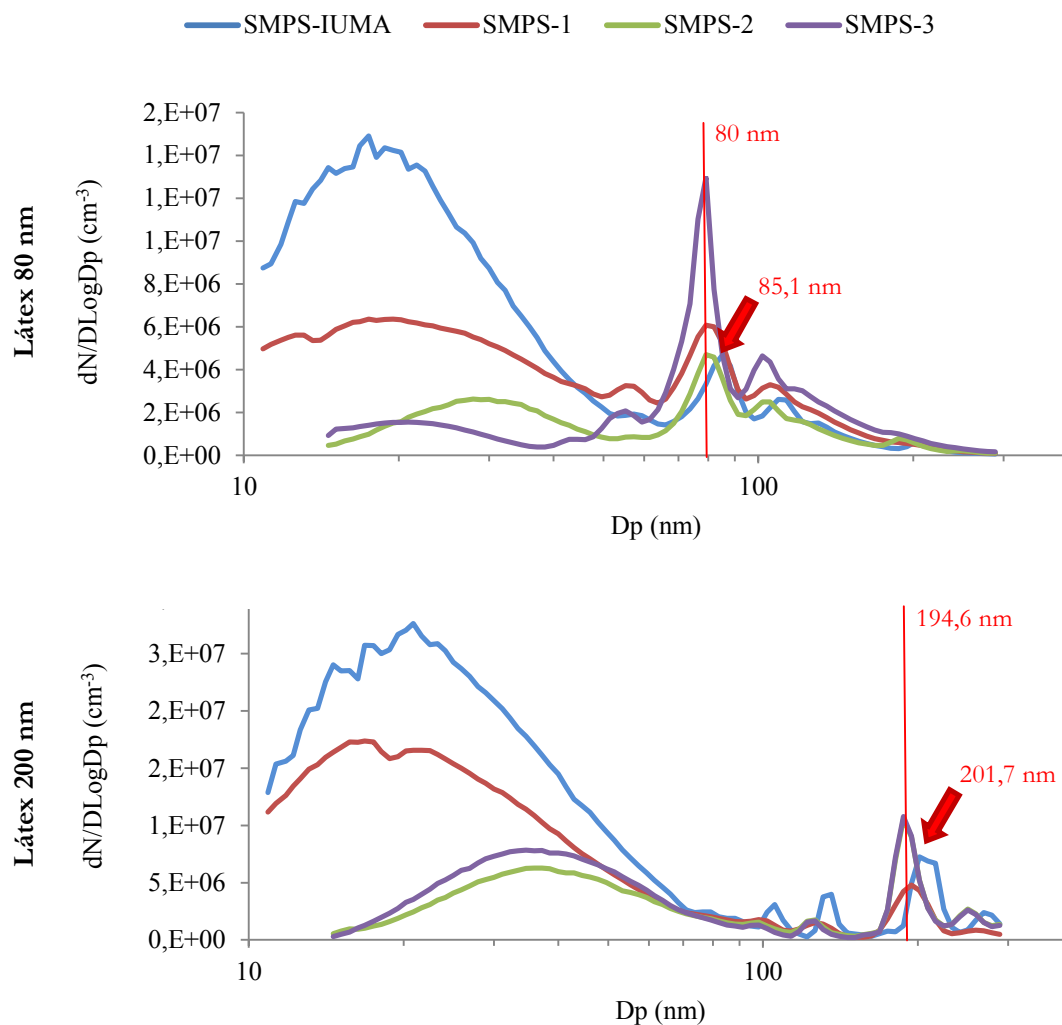


Figura VII.11. Calibración DMAs con partículas de látex de 80 y 200 nm

En la comparación de varios CPC en paralelo los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios (figura VII.12) para todos los equipos a excepción del CIEMAT 2025, que midió concentraciones muy por debajo de los demás, principalmente para concentraciones superiores a 10.000 partículas por cm^3 .

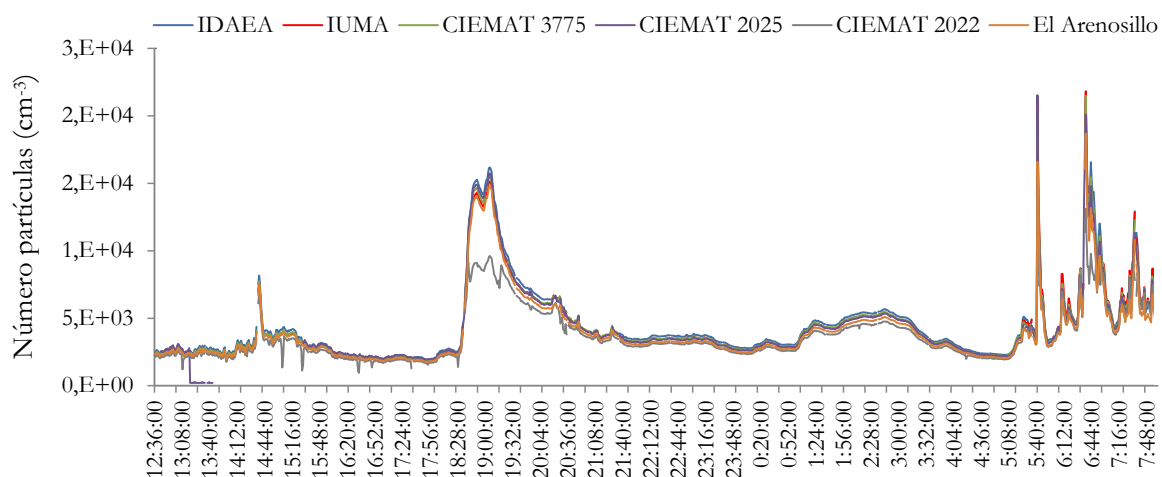


Figura VII.12. Intercomparación de los CPC pertenecientes a la REDMAAS

Una vez terminada la intercomparación de los CPC se pusieron a medir todos los equipos completos (clasificador y contador) simultáneamente, dejándolos durante varias horas. Se obtuvieron curvas muy similares en la distribución pero con diferentes números de partículas. Los equipos que trabajaban a mayor caudal (SMPS-IUMA y SMPS-IDAEA) medían mayor número de partículas de menor tamaño ya que las pérdidas existentes por difusión son menores al aumentar el flujo de muestreo; sin embargo, el número medido para el modo de acumulación era menor. CIEMAT, IUMA e INTA están centrados en el mismo tamaño (después de la corrección realizada al IUMA con los datos de calibración de 190 nm) y el IDAEA presentó una distribución diferente a partir de un tamaño de partícula superior a 70 nm, para el que medía una concentración muy inferior a la de los demás (figura VII.13)

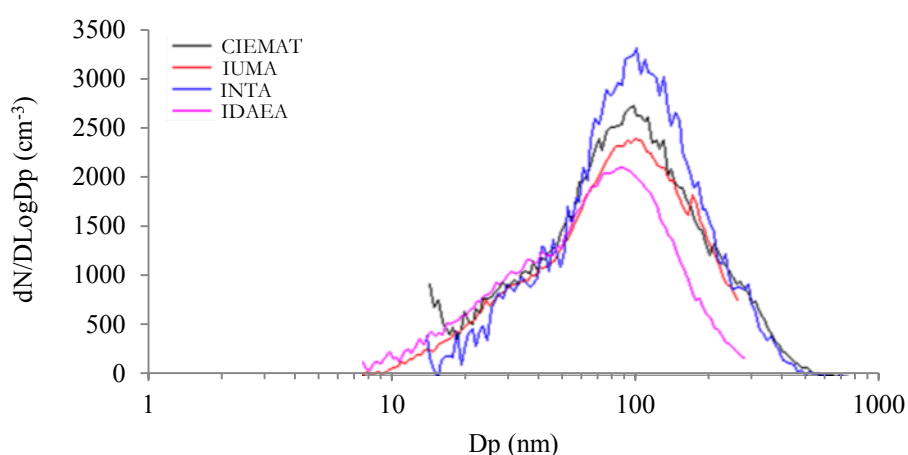


Figura VII.13. Intercomparación de los CPC pertenecientes a la REDMAAS en un instante dado (una vez realizada la corrección para los tamaños medidos por el equipo del IUMA)

VII.4 PROBLEMAS SURGIDOS

Desde la adquisición del equipo, en el año 2009, han ido surgiendo diversos problemas que han causado que la medida en número de la distribución de nanopartículas fuese intermitente en el tiempo.

El neutralizador de aerosoles empleado es un isótopo radiactivo, Kr-85, con lo cual fue necesario disponer de la correspondiente autorización del Consejo de Seguridad Nuclear para poder trabajar con dicho equipo por estar considerada como una instalación radiactiva de segunda categoría. El proceso ha sido muy largo y tedioso, con la correspondiente adecuación de una zona del laboratorio para la instalación del equipo (figura VII.14). Desde la autorización de la puesta en marcha de la instalación radiactiva por parte de la Xunta de Galicia, tanto el contador como el clasificador tuvieron que ser revisados/reparados por el fabricante/distribuidor en España por diferentes problemas.



Figura VII.14. Adecuación de una zona del laboratorio para la instalación del equipo

El primero de los problemas surgidos en el SMPS fue la descalibración del flujo de muestra que se consiguió solucionar con ayuda de técnicos de mantenimiento de la Universidad de A Coruña utilizando un calibrador externo. Otro de los problemas con el que nos encontramos fue con la aspiración de la botella del venteo, hecho que se solucionó, después de un largo período de tiempo de consultas con la casa comercial del equipo y sin una respuesta aclaratoria, mediante la consulta a otros grupos de la red que trabajan con el mismo equipo.

Más tarde, a principios de febrero de 2011 surgió un nuevo problema: la bomba interna del WCPC dejó de funcionar. Este problema derivó en la imposibilidad de

medir durante casi cuatro meses, debido a los problemas planteados a la hora de la compra de la pieza a la casa comercial ubicada en EEUU.

Tras la reunión anual de la REDMAAS celebrada en La Coruña, se consultó a los diferentes expertos en la materia congregados en la reunión sobre la mejor disposición de la toma de muestra del equipo, apuntando mayoritariamente a que la posición en la que estaba no era la más correcta, debido al apantallamiento que sufría por una pared y a la cercanía a la calle, lo que hacía que se muestreara directamente la salida de los tubos de escape de los automóviles. Tras la elaboración de la situación de la nueva entrada de aire atmosférico al equipo y los pertinentes permisos y obras, se empezó a utilizar dicha toma de muestra, situada a una altura de 5 metros del suelo, en posición totalmente vertical, en el mes de junio de 2011.



Figura VII.15. Posición de la toma de muestra inicial

Desde la REDMAAS se ha contratado la simulación CFD (*Computational Fluid Dynamics*, Fluidodinámica Computacional) de todas las líneas de muestreo anteriores a la entrada en los SMPS, al grupo Termotecnia de la Universidad de Sevilla. Tras la simulación de nuestra línea de muestreo nos encontramos con otro problema: la gran pérdida de partículas, particularmente las de tamaño inferior a 50 nm (figuras VII.16 - VII.18), que llevó a modificar un poco la línea de muestreo, en lo que se refiere a la eliminación de un preimpactador de 1 μm y a la adecuación de todos los tubos de la línea para que tuviesen el menor número de codos posible.

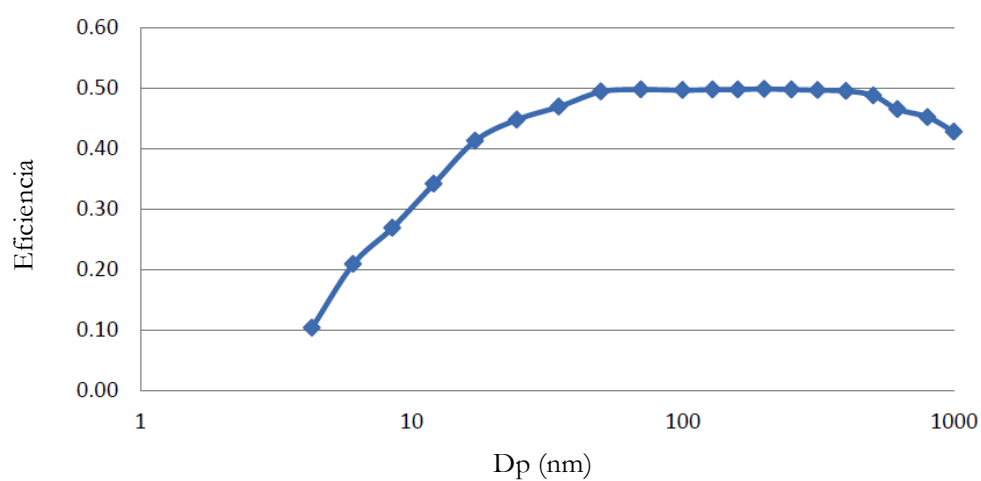


Figura VII.16. Curva de eficiencia de la línea de muestreo

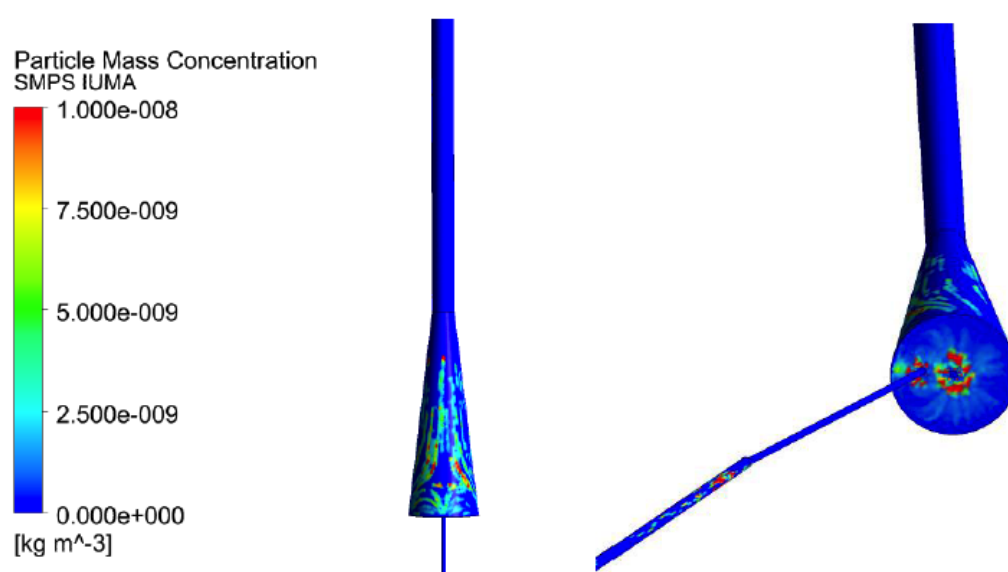


Figura VII.17. Impacto de las partículas ($D_p=100$ nm) en la línea de muestreo

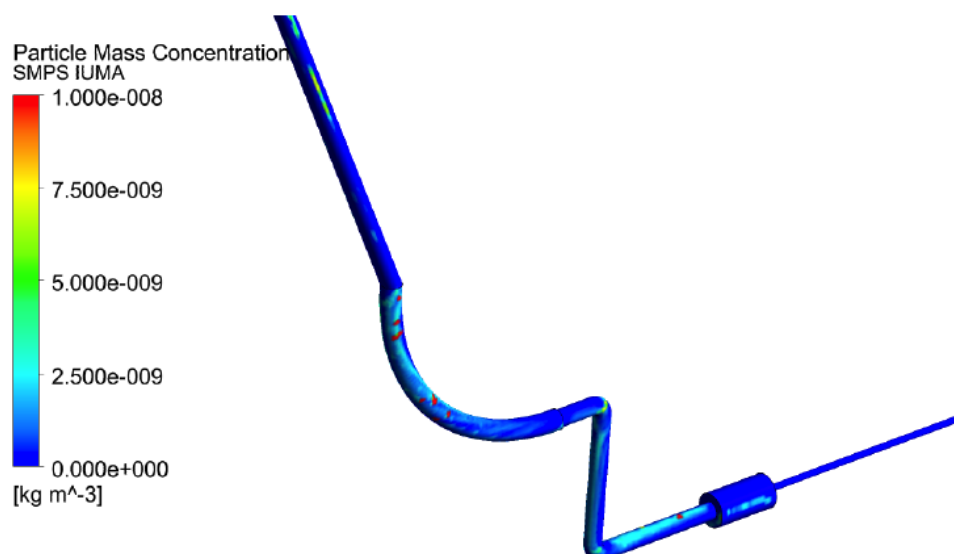


Figura VII.18. Impacto de las partículas ($D_p=100$ nm) en la línea de muestreo (continuación)

En diciembre de 2011, un nuevo problema hace que se tenga que parar muestrear: se estropea el láser de medida del WCPC. A principios del año 2012 se envió el clasificador a calibrar y el CPC a reparar a la casa comercial por lo que se comenzaron de nuevo los muestreos en junio del 2012.

Una de las actividades programadas en la REDMAAS es la realización de dos campañas simultáneas de medidas, una en verano y otra en invierno, de un mes de duración. Cada grupo realiza la medida en su emplazamiento, con el fin de poder comparar todas las medidas obtenidas. La primera de las campañas ya ha sido realizada durante el mes de junio de 2012, pero todavía no se han obtenido los resultados.

VII.5 RESULTADOS OBTENIDOS

El primero de los objetivos llevados a cabo, antes de realizar las medidas en aire ambiente, fue estudiar la influencia de las diferentes correcciones que el software permite aplicar a los datos: corrección por múltiple carga y corrección por difusión.

La corrección por múltiple carga (CMC) puede ser necesaria para la eliminación de las posibles imprecisiones causadas por la presencia de múltiples cargas en las partículas. El efecto de la múltiple carga puede tener importancia en partículas de diámetro en torno a 100 nm, por lo que la corrección no se aplica a todos los datos.

La magnitud de la corrección se puede apreciar en el gráfico de la figura VII.19, en la que está representado el diámetro de las partículas frente a la relación entre los datos sin corrección (SCMC) y con corrección de múltiple carga aplicada (CMC). Para

diámetros de partícula entre 50 y 90 nm y principalmente entre 130 y 220 nm es cuando la corrección por múltiple carga es más necesaria porque se estaría dando una concentración entre 1,1 y 1,15 veces superior a la real.

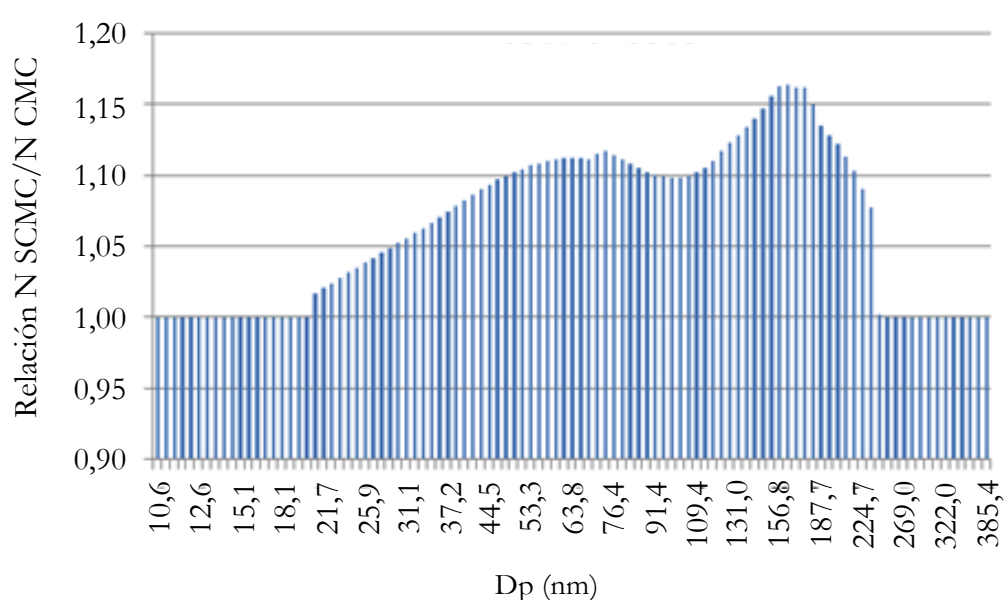


Figura VII.19. Relación del número de partículas sin corrección por múltiple carga (N SCMC) entre el número de partículas con corrección por múltiple carga (N CMC)

La corrección por difusión se aplica debido a las pérdidas de partículas producidas en las tuberías y diferentes módulos del SMPS. Es especialmente importante en diámetros más pequeños de 100 nm y a flujos más pequeños. Su distribución sigue la gráfica de la figura VII.20.

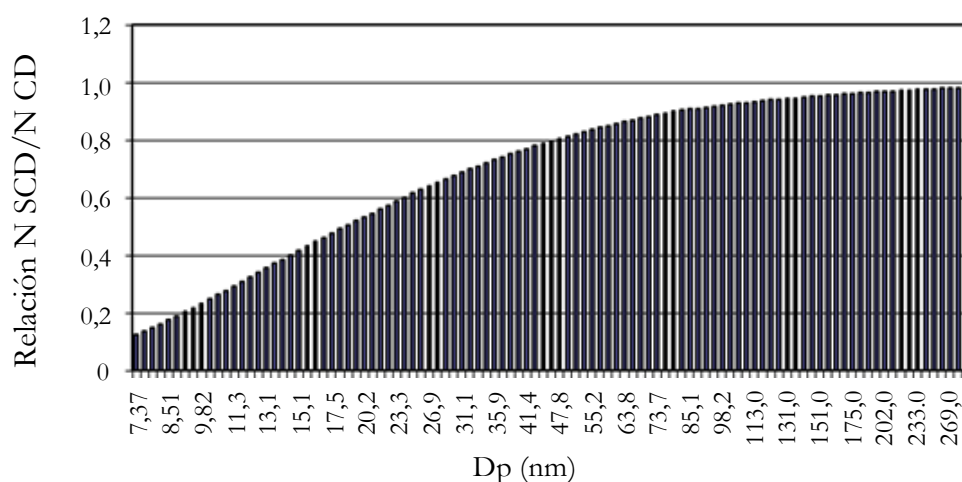


Figura VII.20. Relación del número de partículas sin corrección por difusión (N SCD) entre el número de partículas con corrección por difusión (N CD)

Partiendo del estudio de las influencias de las correcciones que se pueden realizar sobre el número de partículas, todos los resultados obtenidos han sido corregidos por múltiple carga y por difusión.

En la siguiente tabla VII.1 se indica el período de muestreo realizado con el equipo durante el año 2011, después de todos los inconvenientes surgidos, para a continuación interpretar los resultados preliminares obtenidos.

Tabla VII.1. Período de muestreo del SMPS durante el año 2011

2011

Junio							Julio							Agosto						
L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
		1	2	3	4	5					1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
6	7	8	9	10	11	12	4	5	6	7	8	9	10	8	9	10	11	12	13	14
13	14	15	16	17	18	19	11	12	13	14	15	16	17	15	16	17	18	19	20	21
20	21	22	23	24	25	26	18	19	20	21	22	23	24	22	23	24	25	26	27	28
27	28	29	30				25	26	27	28	29	30	31	29	30					

Septiembre							Octubre							Noviembre						
L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D	L	M	M	J	V	S	D
			1	2	3	4						1	2		1	2	3	4	5	6
5	6	7	8	9	10	11	3	4	5	6	7	8	9	7	8	9	10	11	12	13
12	13	14	15	16	17	18	10	11	12	13	12	12	12	14	15	16	17	18	19	20
19	20	21	22	23	24	25	17	18	19	20	21	22	23	21	22	23	24	25	26	27
26	27	28	29	30			24	25	26	27	28	29	30	28	29	30				
							31													

La concentración media total obtenida para el año 2011 fue de 3.210 cm^{-3} , valor mucho más bajo que el obtenido en Madrid durante los años 2007 y 2008 (7.325 y 9.918 cm^{-3}) (Gómez-Moreno *et al.*, 2011) o en Huelva (22.000 cm^{-3}) (Fernández-Camacho *et al.*, 2010), debido a que se trata de una zona suburbana-rural no tan afectada por tráfico ni por actividades industriales como pueden ser los otros dos estudios.

En la figura VII.21 se muestra una gráfica de la distribución mensual del número de partículas durante los diferentes meses del año 2011. Durante los meses más calurosos (junio-septiembre) los niveles de las partículas con diámetro menor de 10 nm están más elevados y los máximos se presentan entre 20 y 100 nm para todos los meses, siendo los meses de octubre y noviembre los que presentan mayores niveles, como ocurría con los COV, gases y partículas, debido a la mayor emisión de contaminantes y a las menores condiciones de dispersión de la atmósfera.

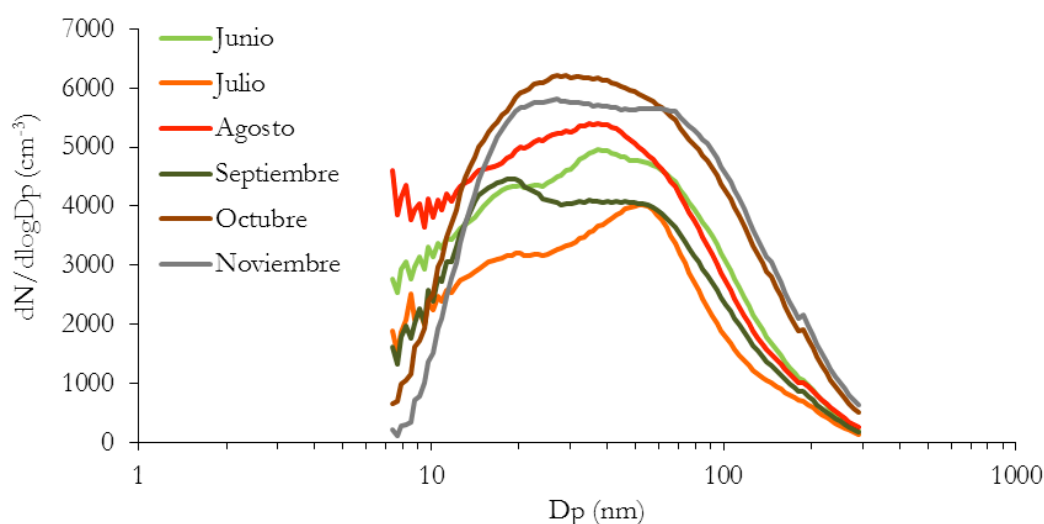


Figura VII.21. Evolución mensual de la concentración en número de partículas durante el 2011

Para la interpretación de los resultados y siguiendo el trabajo de Hussein y sus colaboradores (Hussein *et al.*, 2004), la concentración en número de partículas se ha dividido en cuatro intervalos: rango total (N_t), moda nucleación ($D_p < 30 \text{ nm}$), moda Aitken ($20 < D_p < 100 \text{ nm}$) y moda acumulación ($D_p > 90 \text{ nm}$). Tal y como puede observarse en la gráfica de la figura VII.22, las máximas concentraciones para todos los intervalos, a excepción del $D_p < 30 \text{ nm}$ que es superior en agosto, se alcanzan durante los meses más fríos (octubre y noviembre), mientras que las concentraciones son menores en el de julio.

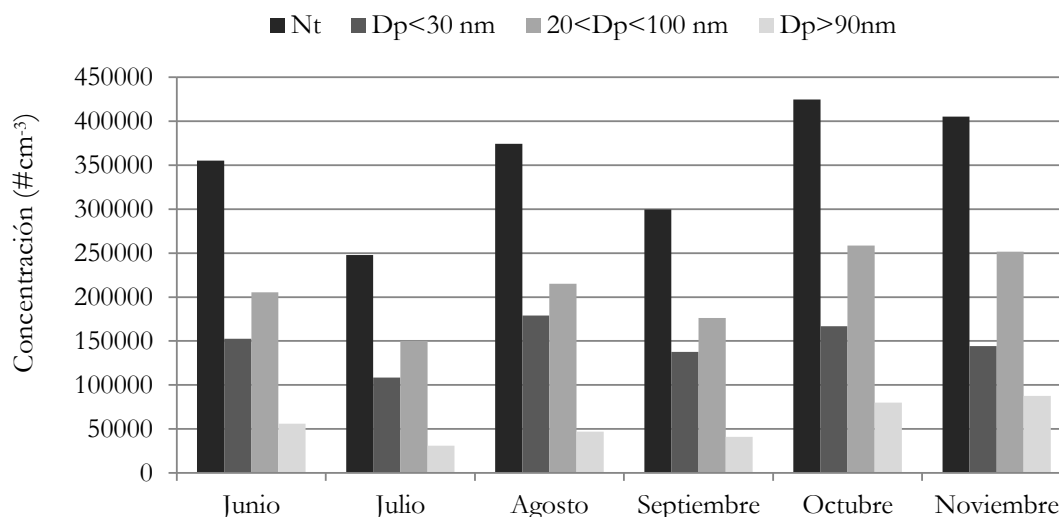


Figura VII.22. Evolución mensual de la concentración en número de partículas durante el 2011

La evolución horaria (figura VII.23 y anexos) es muy similar para cada mes, con un máximo a primeras horas de la mañana coincidiendo con las horas de tráfico matinal y un segundo máximo más pequeño a últimas horas de la tarde, asociado al tráfico vespertino, como ocurría con contaminantes como NO_x , partículas y COV.

Como puede observarse en la figura, de las tres modas estudiadas, la de nucleación y la Aitken, durante los meses más cálidos también presentan altos niveles durante las horas centrales del día que son debidos a eventos de nucleación y a la formación de nuevas partículas, respectivamente. En cuanto a los eventos de nucleación, otros investigadores en España también observaron máximos de concentración de la moda nucleación durante el mediodía del verano, no observados en el período invernal ni correlacionado con los marcadores de tráfico y que los atribuyeron a nucleación fotoquímica (Pey *et al.*, 2008; Gómez-Moreno *et al.*, 2011).

JULIO 2011

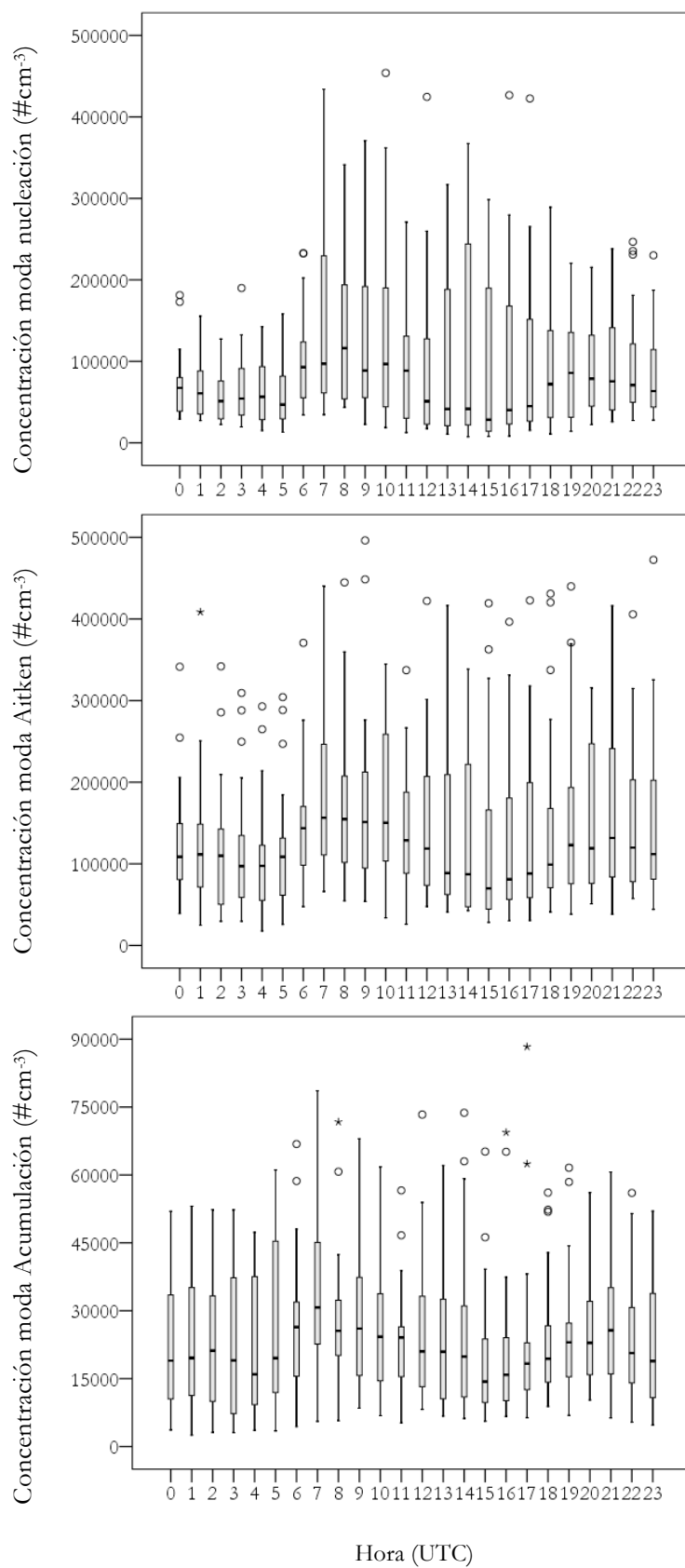


Figura VII.23. Evolución horaria de la concentración en número de partículas durante agosto

Los eventos de nucleación y el crecimiento de las partículas suscitan gran interés en numerosos estudios.

Eventos de nucleación se han observado en numerosas localizaciones del planeta, desde áreas remotas del Ártico hasta áreas urbanas muy contaminadas, sugiriendo que la nucleación ocurre universalmente en la troposfera bajo condiciones favorables como fuerte radiación solar, baja humedad relativa y elevada concentración de gases condensables (Place *et al.*, 2010).

Además de las emisiones de nanopartículas, otra de las vías por la cual las partículas entran en la atmósfera es la nucleación, es decir, la formación de nuevas partículas por la interconversión gas-partícula. En la gráfica de superficie de la figura VII.24 se muestra la evolución diaria durante un día de verano donde puede observarse un proceso de nucleación con elevadas concentraciones para partículas con un tamaño inferior a 13 nm durante las 12 horas (UTC), hora de máxima radiación solar y menor humedad relativa, seguida de un proceso de crecimiento hasta diámetros de aproximadamente 80 nm. Lo que ocurre es que estas nuevas partículas generadas tienen una vida media en la atmósfera menor de 1 hora porque rápidamente se aglomeran dando lugar a la moda Aitken. Para que ocurra este evento no puede existir mucha contaminación en el medio, porque en tal caso los gases no nuclean sino que condensan alrededor de las partículas preexistentes.

Solamente se ha registrado, de forma clara, el evento de nucleación presentado en la gráfica. En Madrid, durante los años 2007 y 2008 registraron 64 y 63 eventos de nucleación, en Barcelona 50 eventos durante 399 días y en otras áreas rurales europeas se pudieron observar muchos más eventos de nucleación, por lo que en esta área de estudio no son muy frecuentes estos fenómenos, seguramente porque no se den las condiciones meteorológicas más adecuadas, como elevadas radiación solar y temperatura. De hecho, dicho evento tuvo lugar durante las horas en las que la radiación solar alcanzó los 1200 Wm^{-2} y la temperatura fue de 29°C , durante un domingo del mes de agosto con niveles muy bajos de contaminantes.

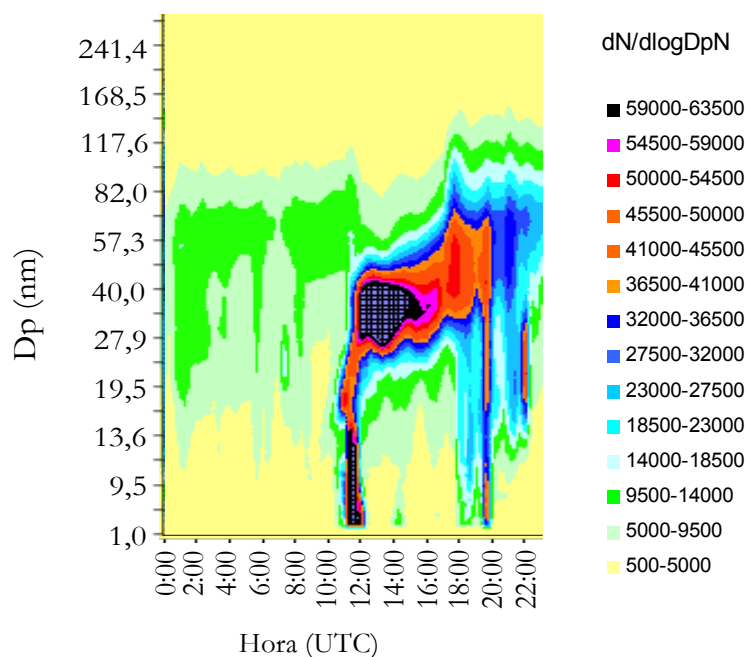


Figura VII.24. Evolución horaria de la distribución por tamaño de nanopartículas

En la siguiente figura (VII.25) puede observarse otro claro ejemplo del crecimiento de las partículas emitidas por el tráfico a primeras horas de la mañana, desde diámetros de la moda nucleación hasta diámetros de la moda Aitken.

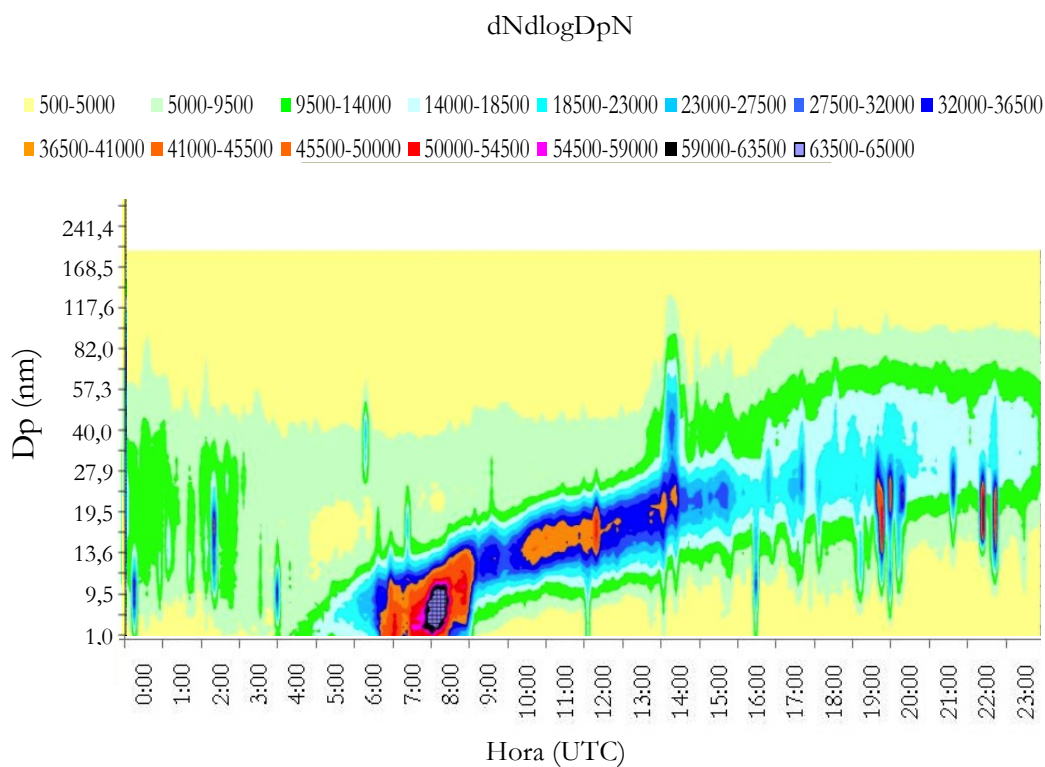


Figura VII.25. Evolución horaria de la distribución por tamaño de nanopartículas

En la siguiente figura (VII.26) se indica la evolución horaria de los día 23 y 24 de junio del 2011, días de combustión por las hogueras de San Juan. En ellas se puede observar que las partículas emitidas por la combustión se encuentran en la moda Aitken.

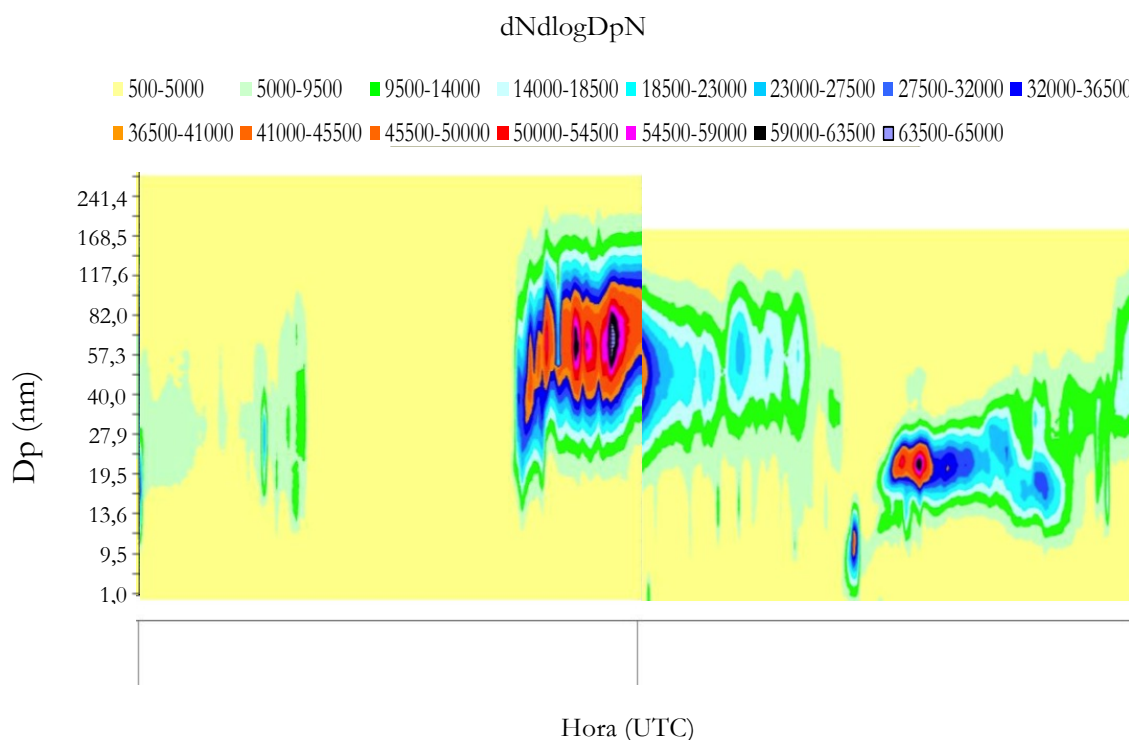


Figura VII.26. Evolución horaria de la distribución por tamaño de nanopartículas

VII.6 BIBLIOGRAFÍA

- Dal Maso M., Kulmala M., Riipinen I., Wagner R., Hussein T., Aalto P. P. and Lehtinen K. E. J. Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environment Research*, 10 (2005) 323-336.
- Fernandez Camacho R., Rodríguez S., de la Rosa J., Sánchez de la Campa A. M., Viana M., Alastuey A. and Querol X. Ultrafine particle formation in the inland sea breeze airflow in Southwest Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (2010) 9615-9630.
- Gomez Moreno F. J., Pujadas M., Plaza J., Rodríguez-Maroto J. J., Martínez-Lozano P. and Artíñano B. Influence of seasonal factors on the atmospheric particle number concentration and size distribution in Madrid. *Atmospheric Environment*, 45 (2011) 3169-3180.
- Gras, J.L. Condensation nucleus size distribution at Mawson, Antarctica: microphysics and chemistry. *Atmospheric Environment*, 27 (1993) Part A, 1417-1425.
- Harrison R.M., Jones M. and Collins G. Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere, *Atmospheric Environment*, 33 (1999) 309-321.

- Hering S. V., Stolzenburg M. R., Quant F. R., Oberreit D. R. and Keady P. B. A Laminar-Flow, Water-Based Condensation Particle Counter (WCPC). *Aerosol Science and Technology*, 39 (2005) 659-672.
- Hussein T., Puustinen A., Aalto P.P., Mäkelä J.M., Hämeri K. and Kulmala M. Urban aerosol number size distributions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4 (2004) 391-411.
- Justino Celine J.L., Rocha-Santos Teresa A. and Duarte Armando C. Sampling and characterization of nanoaerosols in different environments. *Trends in Analytical Chemistry*, 30 (2011) 554-567.
- Mäkelä J.M., Aalto P., Jokinen V., Pohja T., Nissinen A., Palmroth S., Markkanen T., Seitsonen K., Lihavainen H. and Kulmala M. Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophysical Research Letters*, 24 (1997) 1219-1222.
- Pey J., Rodríguez S., Querol X., Alastuey A., Moreno T., Putaud J. P. and Van Dingenen R. Variations of urban aerosols in the western Mediterranean. *Atmospheric Environment*, 42 (2008) 9052-9062.
- Sorribas M., Cachorro V.E., Mogo S., Prats N., De Frutos A.M. and De la Morena B.A. Caracterización general de la estación de monitorización de propiedades de los aerosoles in-situ en El Arenosillo (Huelva). 5ª AHPGG. Cd de abstract, Sevilla, España (2006).
- Sorribas M., López J.F., Fernández-León M., Cachorro V.E. and De la Morena B.A. Events with high concentration for sub-micron atmospheric aerosol at the coastal arctic environment. 3ª RECTA. Libro de Abstract. Bilbao, España. Meeting on Aerosol Science and Technology. (2009).
- Stanier C.O., Khlystov A.Y. and Pandis S.N. Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS), *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 3275-3284.
- Wehner B. and Wiedensohler A. Long term measurements of submicrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3 (2003) 867-879.
- Whitby K.T. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, 12 (1978) 135-159.
- Willeke K. and Whitby K.T. Atmospheric aerosols: size distribution interpretation. *Journal of the Air Pollution Association*, 25 (1975) 529-534.
- Woo K.S., Chen D.R., Pui D.Y.H. and McMurry P.H. Measurement of Atlanta aerosol size distributions: Observations of ultrafine particle events. *Aerosol Science and Technology*, 34 (2001) 75-87.

CAPÍTULO VIII. CONCLUSIONES

Para el desarrollo de este trabajo se empleó un equipo semi-automático, único en la Comunidad Autónoma de Galicia, para la medida en tiempo real de los COV precursores de ozono recomendados medir por la legislación vigente. Además, se estudiaron otros contaminantes atmosféricos como óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, monóxido de carbono, ozono y material particulado en el mismo punto de muestreo. Y siguiendo las líneas presentes y futuras hacia las que va encaminado el trabajo del grupo de investigación Química Analítica Aplicada, se han realizado unos estudios preliminares de los niveles y evoluciones de la concentración en número de las partículas atmosféricas con diámetro aerodinámico menor de 289 nm, denominadas también nanopartículas.

Se han determinado un total de 35 COV de diferente naturaleza: alcanos, alquenos, alquinos, aromáticos y biogénico, además de gases (CO, NO_x, SO₂, O₃) y partículas atmosféricas de diferente corte granulométrico (PM₁₀, PM_{2,5} y PM₁) y parámetros meteorológicos (temperatura, humedad relativa, dirección y velocidad de viento, radiación solar, precipitación), durante tres años: 2003, 2004 y 2008. Estos datos han servido para la creación de una base de datos extensa que se podrá utilizar en un futuro para el estudio de series temporales, relaciones causa-efecto, etc.

- Para llevar a cabo un plan de aseguramiento y control de calidad para los diferentes analizadores de gases y partículas se han llevado a cabo protocolos y/o actividades de diferente periodicidad como comprobaciones, calibraciones, intercomparaciones y estudio de parámetros de validación. Como novedad se han calculado las incertidumbres expandidas de medida de los diferentes analizadores de gases (para un rango de concentración entre 1 y 400 ppbv y 0,1 y 5 ppmv, según el analizador), que resultaron ser entre el 7 y el 18%. Las únicas excepciones han sido que para las concentraciones bajas (1-2 ppbv y 0,5 ppmv, según el analizador) la incertidumbre resultó ser como término medio del 35% y para el analizador de ozono se mantuvo constante independientemente del rango de concentración (13%).

El monitor de partículas GRIMM ha demostrado la equivalencia con el método gravimétrico.

- La temperatura y radiación solar presentaron valores máximos en primavera y verano y menores en otoño-invierno, al contrario que la humedad relativa. Y tanto la temperatura media anual como la precipitación anual acumulada estuvieron dentro de los valores climatológicos normales de la zona. Las direcciones

predominantes fueron S-SE y N-NO, con variabilidad según las diferentes estaciones del año, presentando máximas frecuencias del sector S-SE en otoño e invierno y N-NO y S-SE en primavera y verano.

- El ozono siguió una tendencia anual al alza a lo largo de los tres años de estudio, mientras que el dióxido de azufre vió su concentración disminuida con el paso de los años ocasionada por la disminución de la emisión de contaminantes en el sector industrial de las instalaciones de combustión, presentes en el entorno del punto de muestreo, debido a las medidas adoptadas dentro del Plan Nacional de Reducción de Emisiones en el año 2004. Los óxidos de nitrógeno y las partículas mostraron niveles menores en el año 2004 y valores muy similares en los años 2003 y 2008.
- En cuanto a evolución estacional, los óxidos de nitrógeno y las partículas muestran máximos en el período invernal atribuibles a condiciones de dispersión reducida en esa época del año, uso de calefacciones y emisiones de vehículos. Por el contrario, las máximas concentraciones para el ozono se observan en el periodo abril-mayo. El CO se mantiene casi constante en el tiempo y el SO₂ no presentó un perfil estacional por ir asociado a las actividades industriales presentes en todas las épocas del año.
- El comportamiento semanal y diario de los NO_x, CO y partículas presentan el mismo perfil que la densidad de tráfico, con mayores niveles durante los días laborales y con máximos a primeras horas de la mañana y últimas de la tarde, siendo el parque automovilístico una de las principales fuentes de contaminantes. El ozono presenta el ciclo diario típico con valores máximos entre las 15 y 16 horas (UTC) , cuando la radiación solar es máxima.
- En cuanto al cumplimiento de la legislación, las mediciones realizadas muestran que los niveles de estos contaminantes se encontraron por debajo de los límites establecidos en la normativa.
- Para el estudio de gases y partículas se ha observado que no existe diferencia entre las medias de una semana de muestreo mensual y las medias totales, por lo que se puede suponer que con el muestreo de una semana al mes reflejaría las características anuales de esta zona, al ser una zona suburbana-rural, cuyos niveles están siempre por debajo del UEI, a excepción de las partículas PM₁₀ para las que

se necesitaría un período de medida de 5 años para confirmar que realmente están por encima de los umbrales de evaluación.

- La validación de la medida de COV mediante el sistema cromatográfico *on-line* se ha realizado mediante dos procedimientos:
 - inyección de un patrón gaseoso de concentración conocida, resultando los valores de concentración dentro del intervalo de confianza de dicho patrón y con una falta de exactitud entre el 3 y el 13%.
 - mediante la comparación simultánea con otro sistema de medida. Los coeficientes de correlación obtenidos oscilan entre 0,52 y 0,92 para los diferentes compuestos estudiados.

La precisión, calculada a partir de las rutinarias inyecciones de patrón en las mismas condiciones que las muestras, también ha sido satisfactoria, con coeficientes de variación entre 1 y 14% según el compuesto y/o el mes de cálculo y un promedio del 5%.

- Los niveles de concentración de COV fueron superiores al LC en menos del 80% de las muestras, para la mayoría de ellos, siendo los alcanos la familia de compuestos que más contribuyeron a la media interanual como a los promedios anuales. A continuación los alquenos y los aromáticos, seguidos de los alquinos y en menor porcentaje el isopreno. Los COV mayoritarios durante el período entero de muestreo fueron el etano, el propano, el i-pentano, el eteno, el etino, el tolueno y los m+p-xilenos, resultando similares a los encontrados en otros estudios realizados en diferentes zonas.
- Los coeficientes de correlación más elevados se registraron para algunos grupos de compuestos de la misma familia pero variaron según el periodo estudiado. Los butanos se correlacionaron durante todos los períodos, los pentanos presentaron estacionalidad en el coeficiente de correlación, aumentando drásticamente en la estación cálida, los trimetilpentanos y el hexano presentaron elevados coeficientes de correlación en todos los períodos y del grupo BTEX, el benceno y el o-xilenos no se correlacionaron con los demás en todos los períodos. En cuanto a la correlación entre los COV y los demás contaminantes se obtuvieron coeficientes de correlación mucho más bajos. El etano, el eteno, el etino, el grupo BTEX, a

excepción del o-xileno, y los trimetilbencenos fueron los que mejor se correlacionaron con el NO_2 pudiendo tener su origen principal en el tráfico.

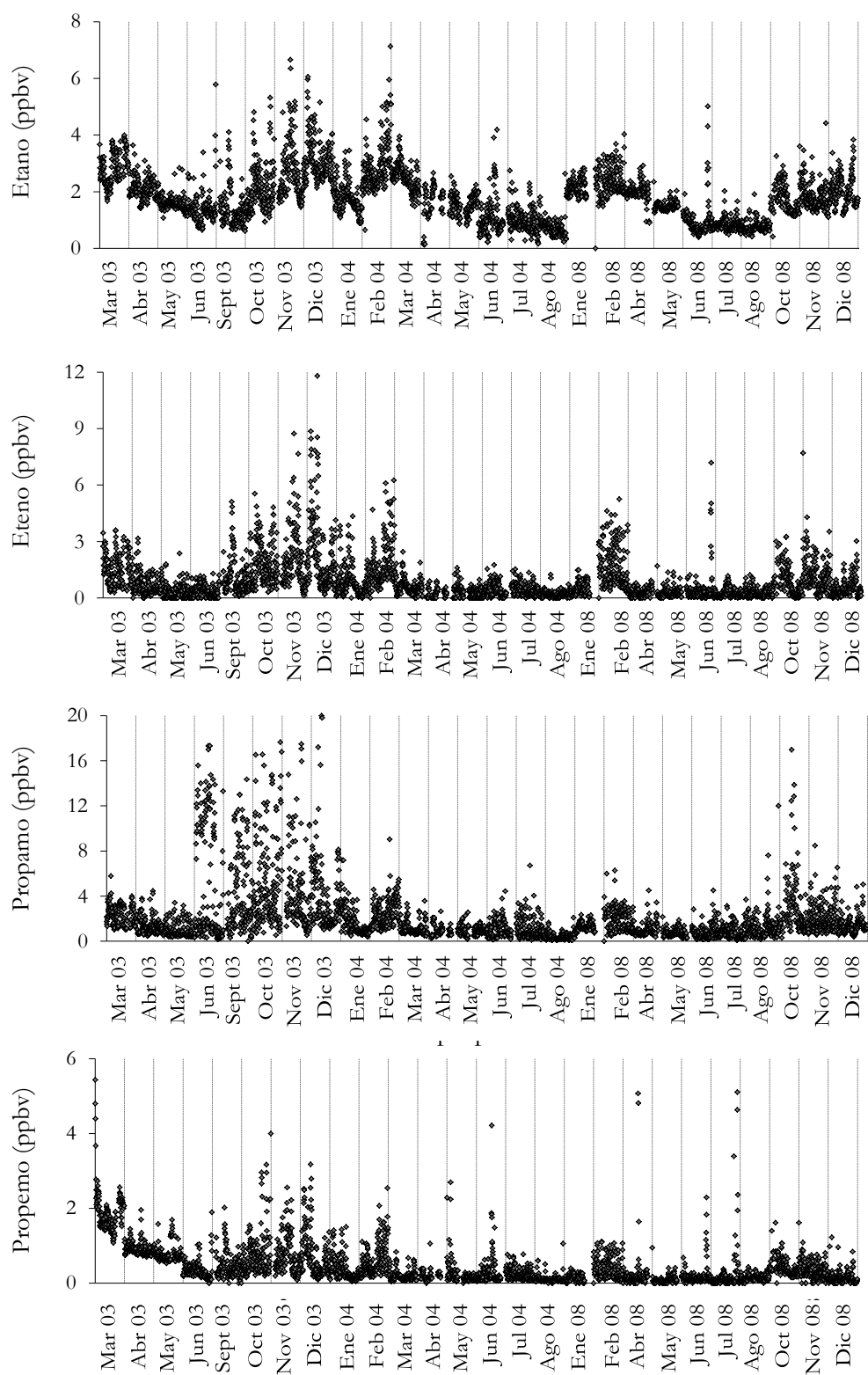
- Los mayores niveles de concentración de la mayoría de contaminantes se observaron en los meses de invierno debido al uso de calefacciones, menor altura de la capa de mezcla y menor pérdida de algunos de los contaminantes por fotoquímica. La excepción a este perfil la presentaron el isopreno (con un origen biogénico, principalmente) y el ozono cuyas mayores concentraciones se observaron en primavera-verano cuando la radiación solar y la temperatura son más elevadas. El benceno, único COV con valor límite legislado, no superó dicho valor en ninguno de los años y otros COV considerados tóxicos, como el 1,3-butadieno, el hexano, el 2,2,4-TMP y el grupo TEX, presentaron niveles promedios anuales inferiores a 2 ppbv.
- Para la mayoría de COV, al igual que para los NO_x , CO y partículas, también existe una relación directa entre sus niveles y perfiles semanales y horarios y los patrones de tráfico locales, por lo que el tráfico es una de las fuentes principales de contaminantes en el área de estudio. Otras fuentes fácilmente identificadas fueron la emisión de propano y propeno desde tanques de almacenamiento cercanos al punto de muestreo (destinados a la calefacción doméstica) o la emisión de hexano (empleado en el proceso de extracción de aceite de semillas oleaginosas en una fábrica cercana) y de sus isómeros los trimetilpentanos (que van mezclados con el hexano técnico utilizado para la extracción).
- La meteorología tiene un efecto directo en los niveles y comportamiento de los contaminantes. La temperatura y la radiación solar favorecen la emisión de compuestos volátiles, las emisiones biogénicas y la pérdida de COV y óxidos de nitrógeno mediante reacciones fotoquímicas para formar ozono. En el punto de muestreo se observa la influencia de ciertas actividades industriales en función de la dirección del viento. La precipitación solamente tiene un efecto directo sobre los niveles de material particulado, disminuyendo sus niveles por arrastre mecánico.
- Las reactividades de los COV calculadas en base a dos escalas (escala MIR y constante de reactividad con el radical hidroxilo), reflejan resultados muy similares: las familias de los compuestos aromáticos y de los alquenos son las que más contribuyen a la química atmosférica. También se calcularon relaciones entre

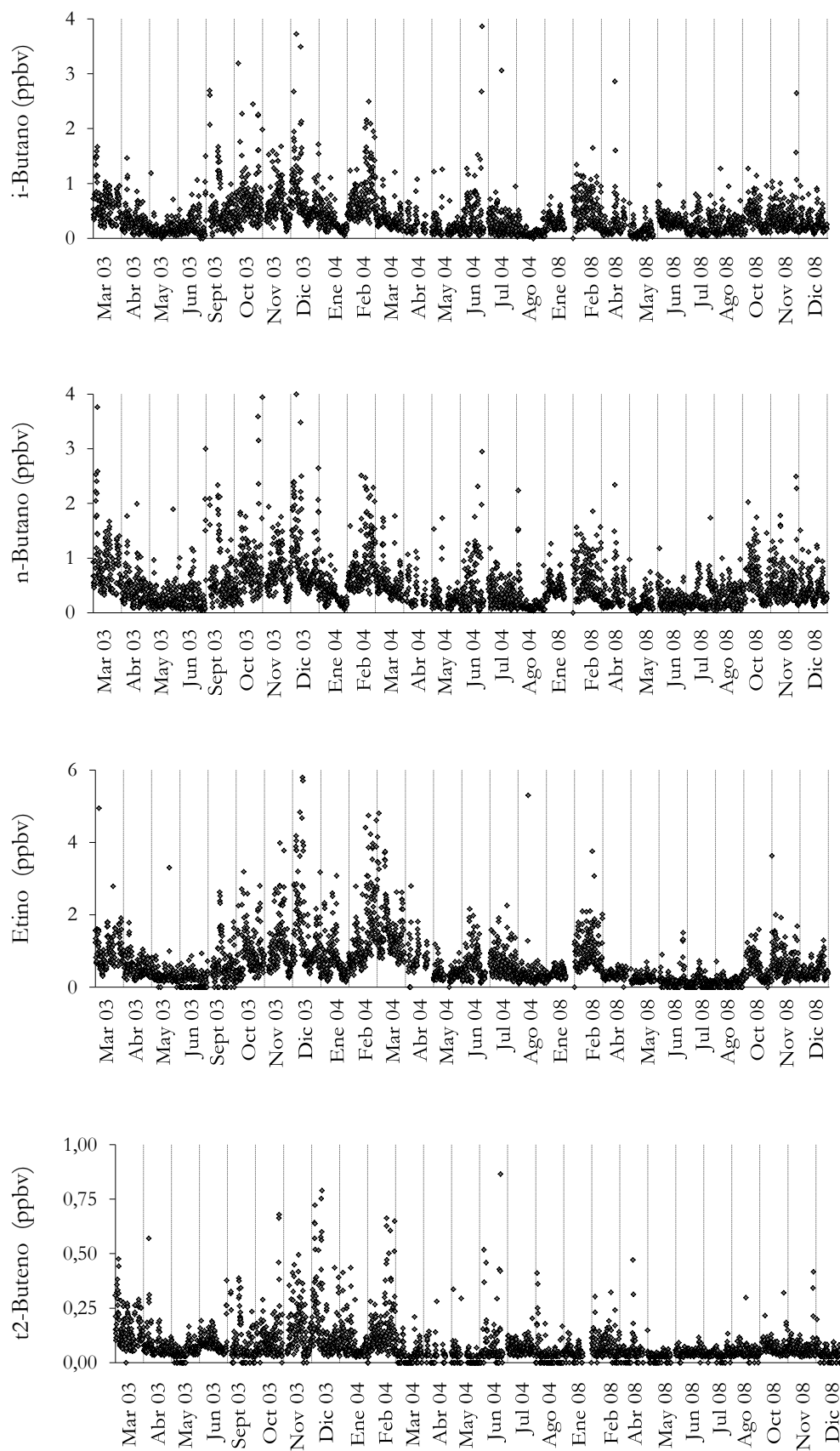
diferentes COV que nos indican que las emisiones son recientes o frescas y que los procesos de eliminación fotoquímica tienen menos importancia que los procesos de emisión.

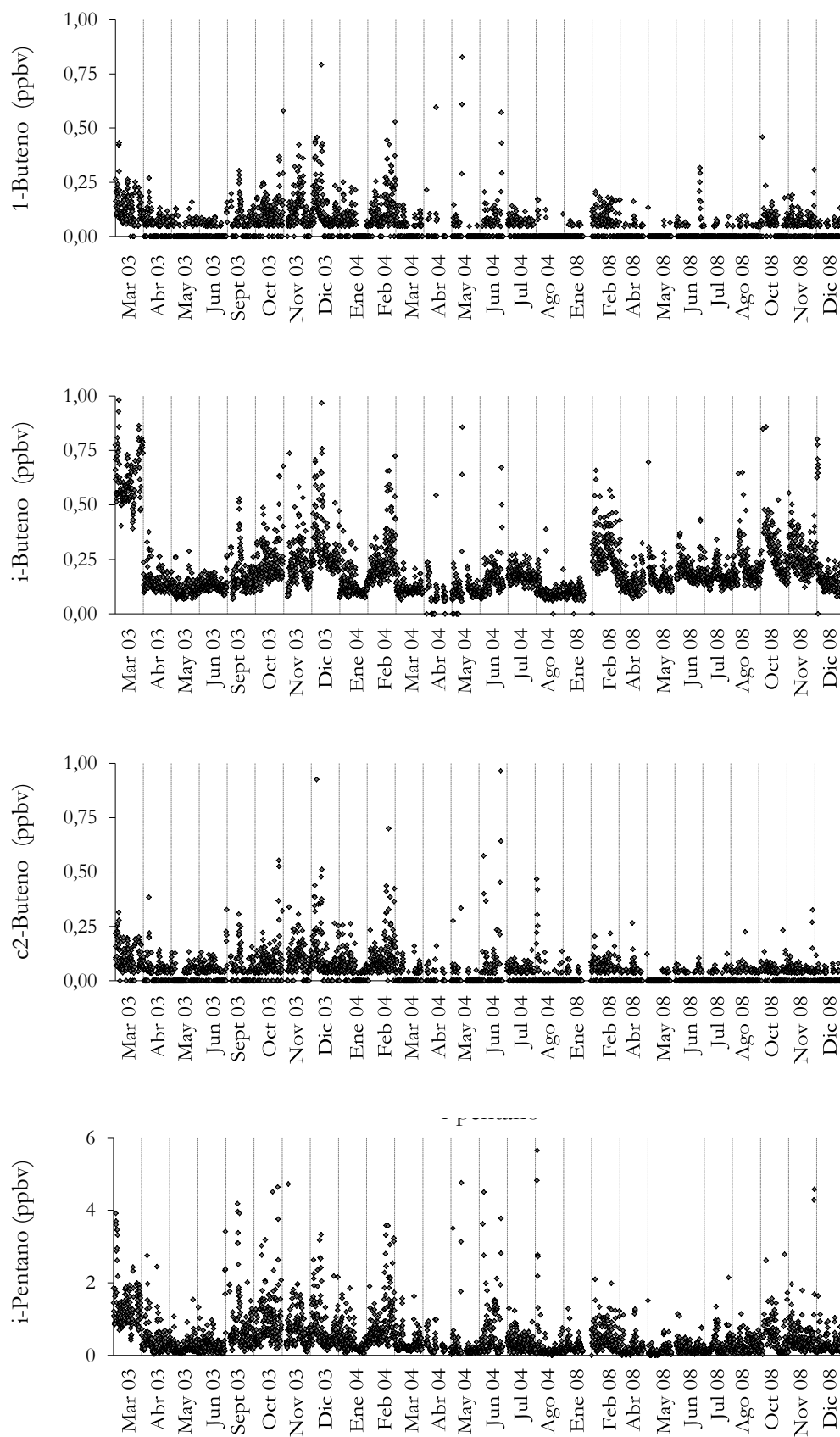
- Se han podido identificar compuestos individuales o conjuntos de compuestos como trazadores de algunas fuentes, como por ejemplo, el i-pentano como trazador de evaporación de combustibles y el eteno y el etino como trazadores de combustión de biomasa. También se ha conseguido identificar las posibles fuentes de COV que impactan en el punto de muestreo mediante la interpretación de los datos y la aplicación de sencillos métodos quimiométricos (tráfico, combustión de biomasa, emisiones industriales, evaporación de combustibles, evaporación de propano y emisiones biogénicas), aunque se ha corroborado que la mezcla de fuentes existentes complica el poder diferenciarlas bien.

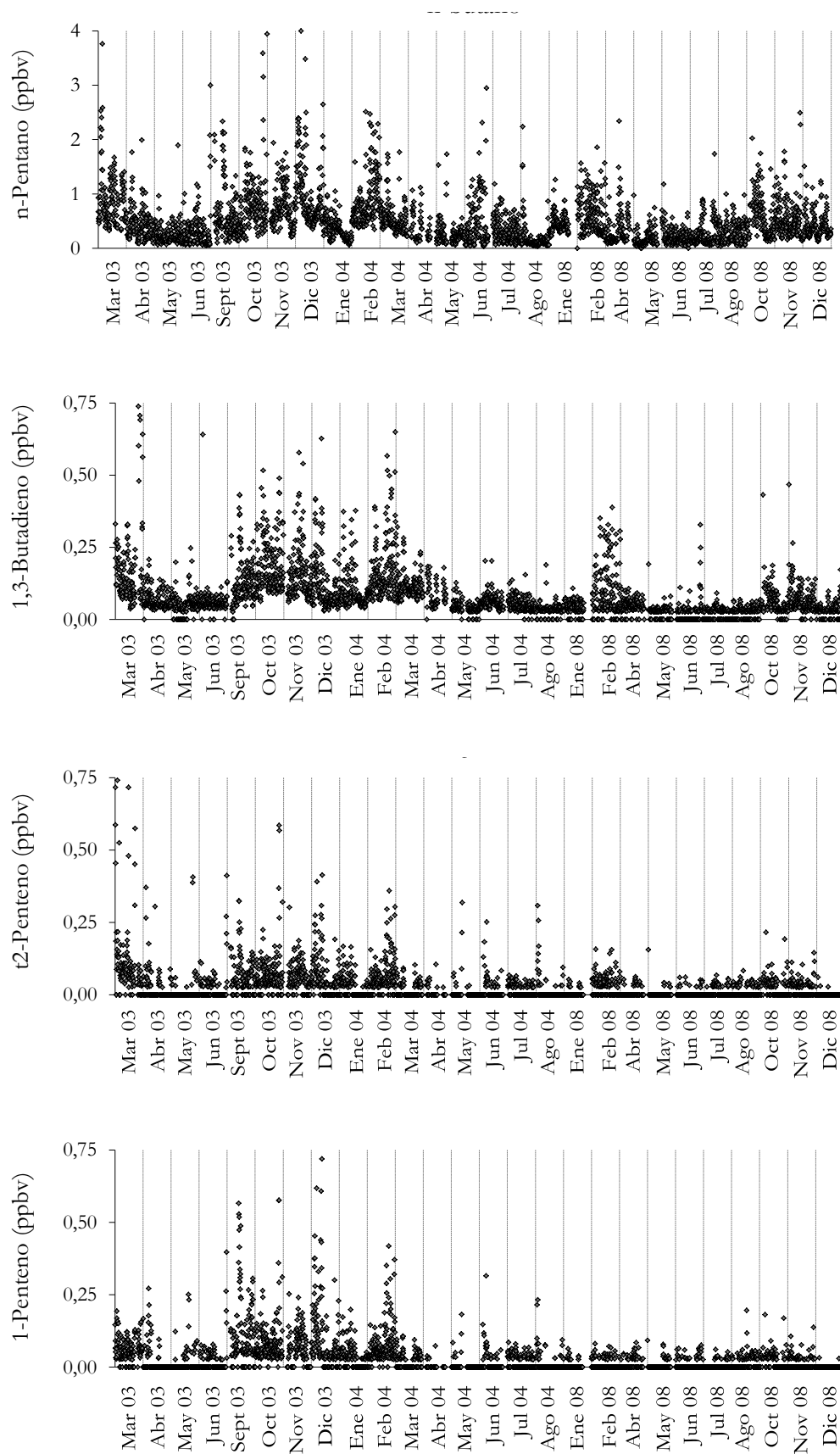
ANEXOS

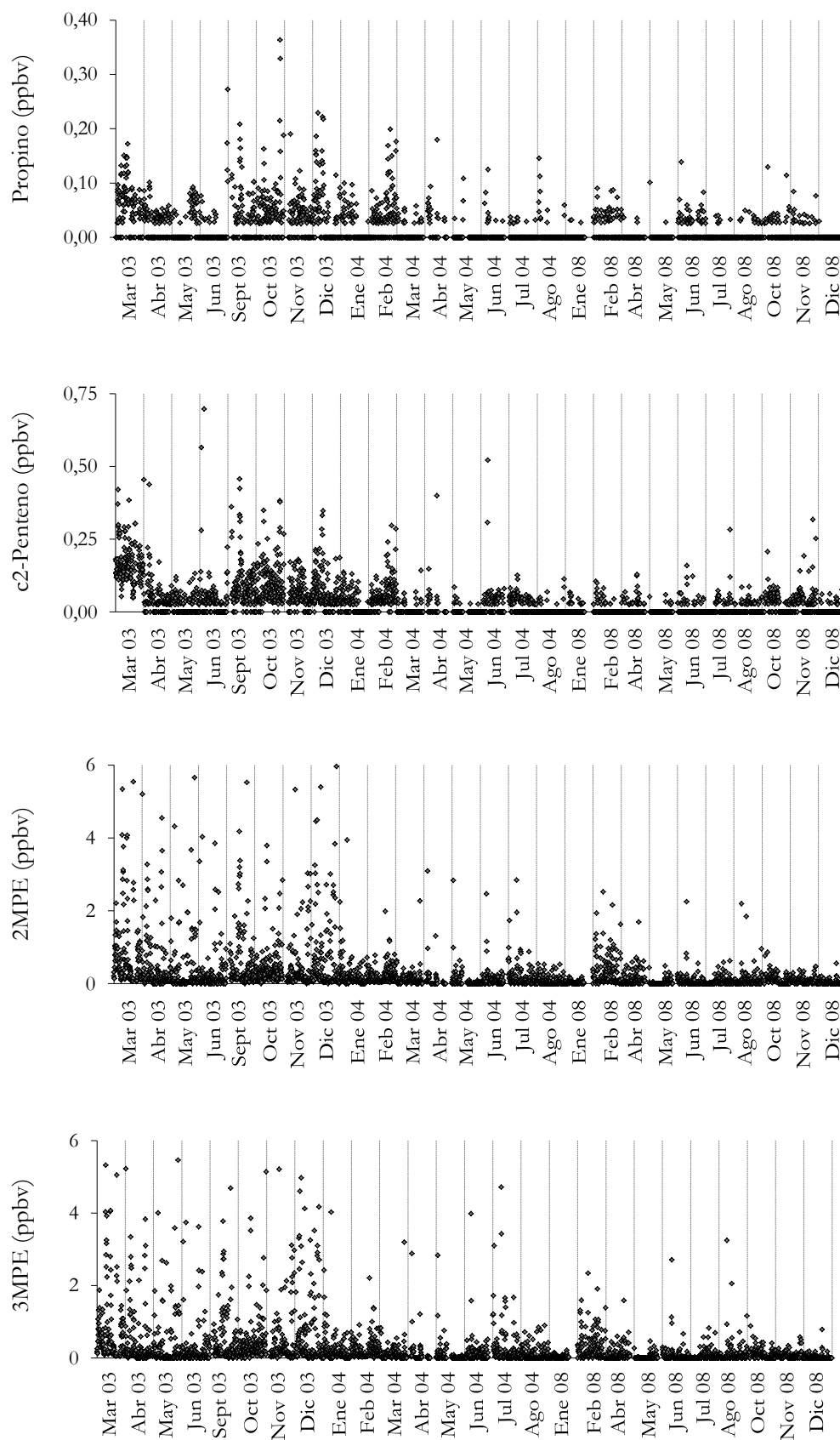
1. EVOLUCIONES TEMPORALES DE COV, GASES, PARTÍCULAS Y PARÁMETROS METEOROLÓGICOS

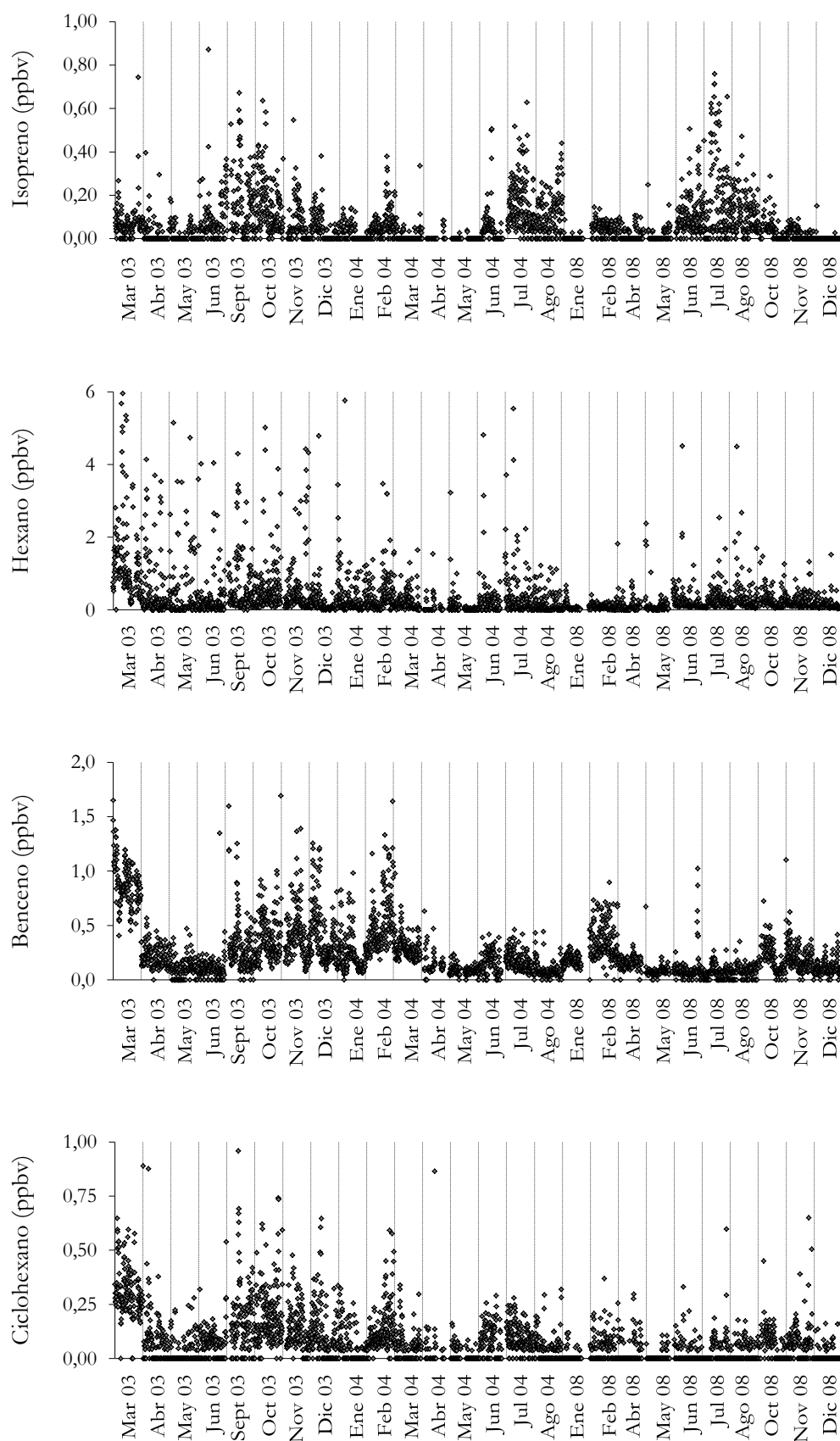


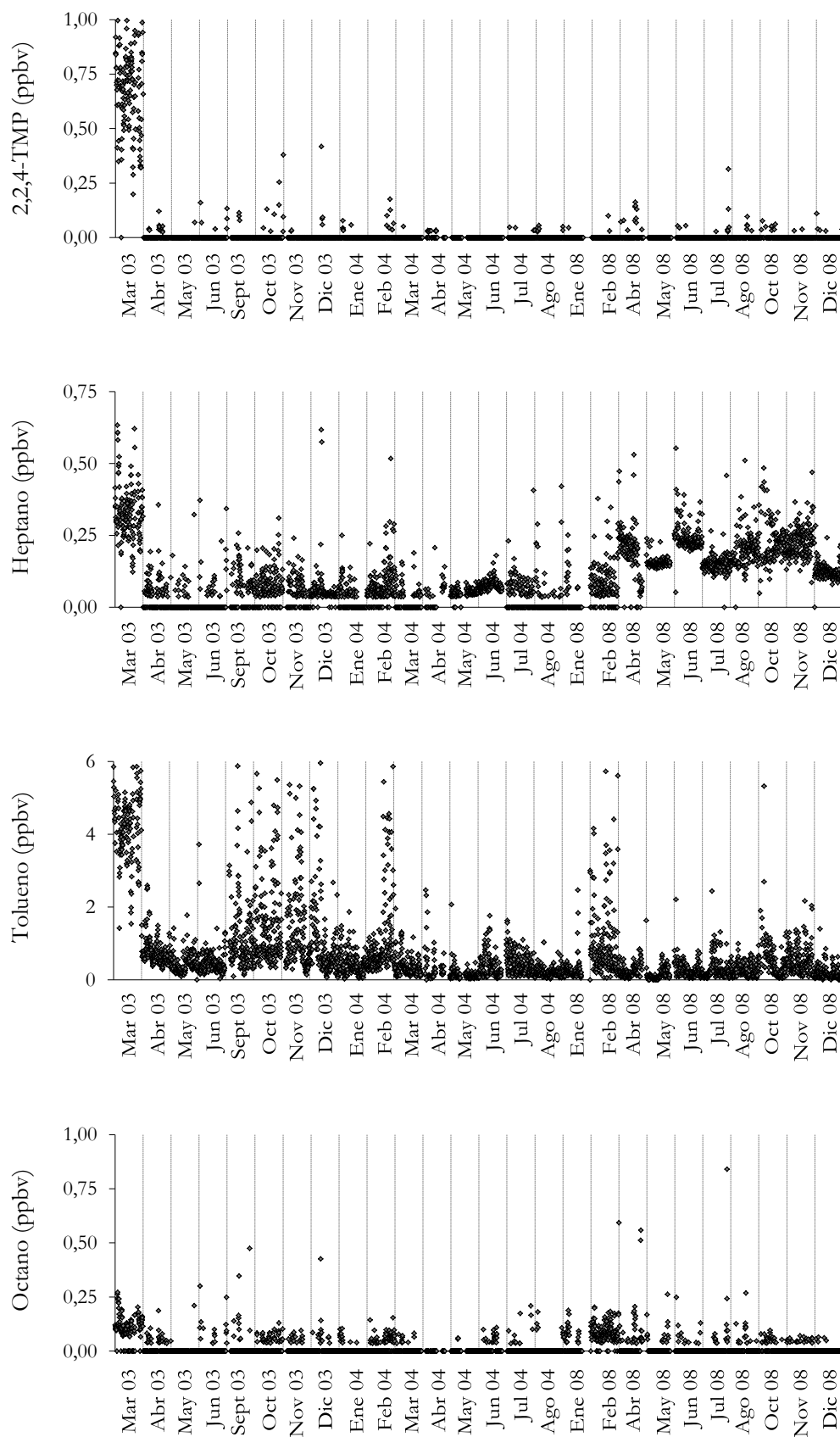


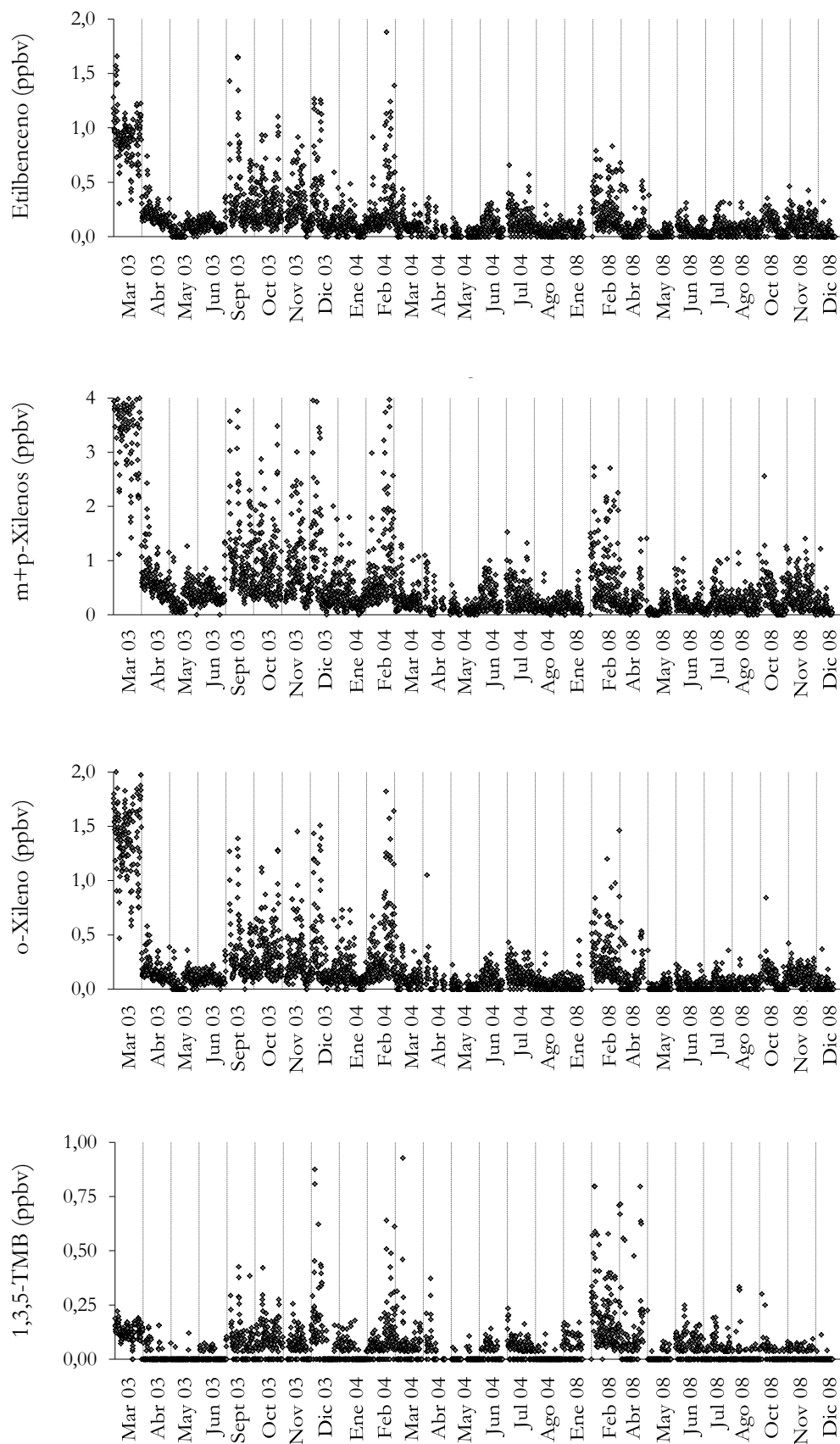


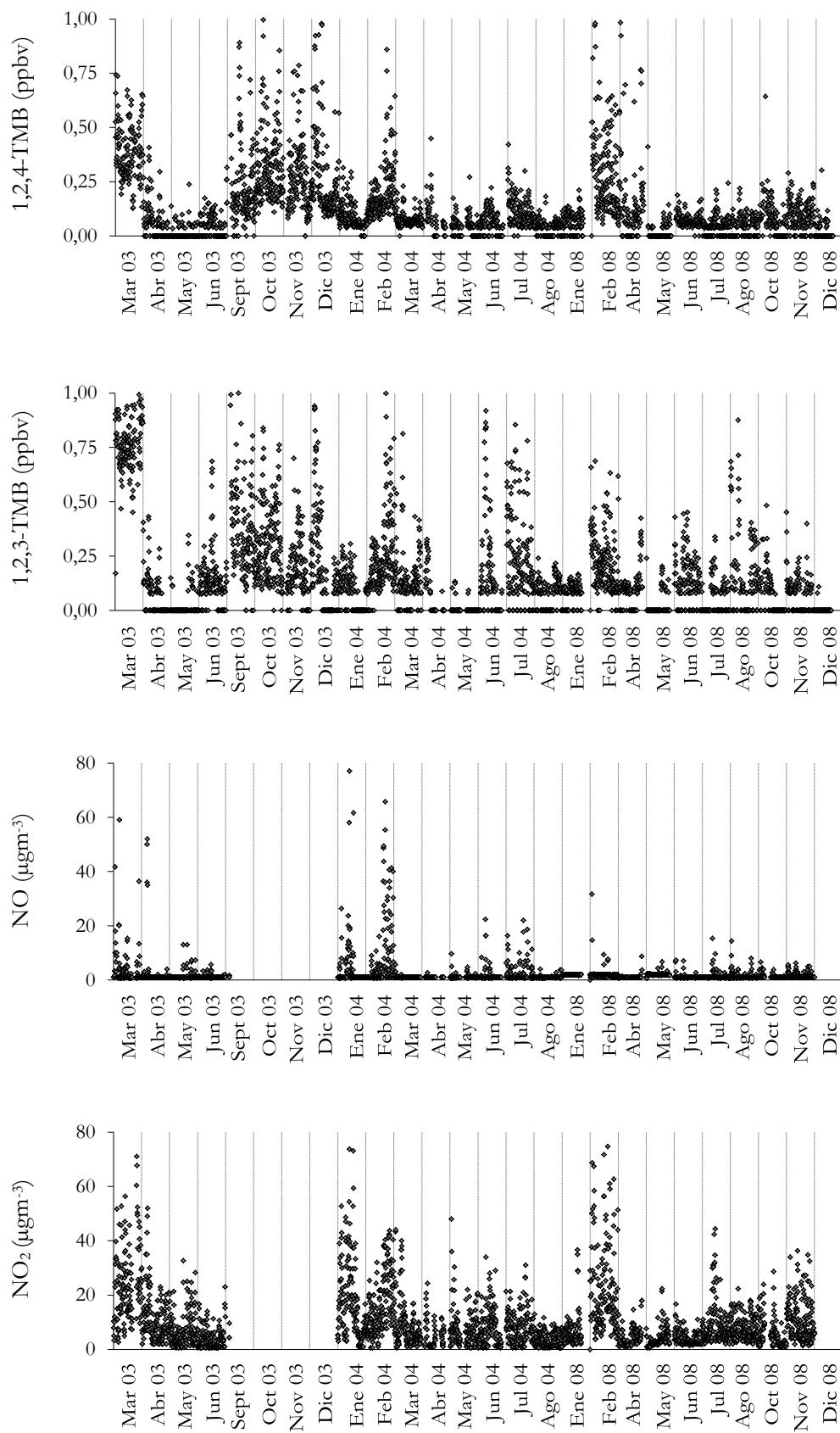


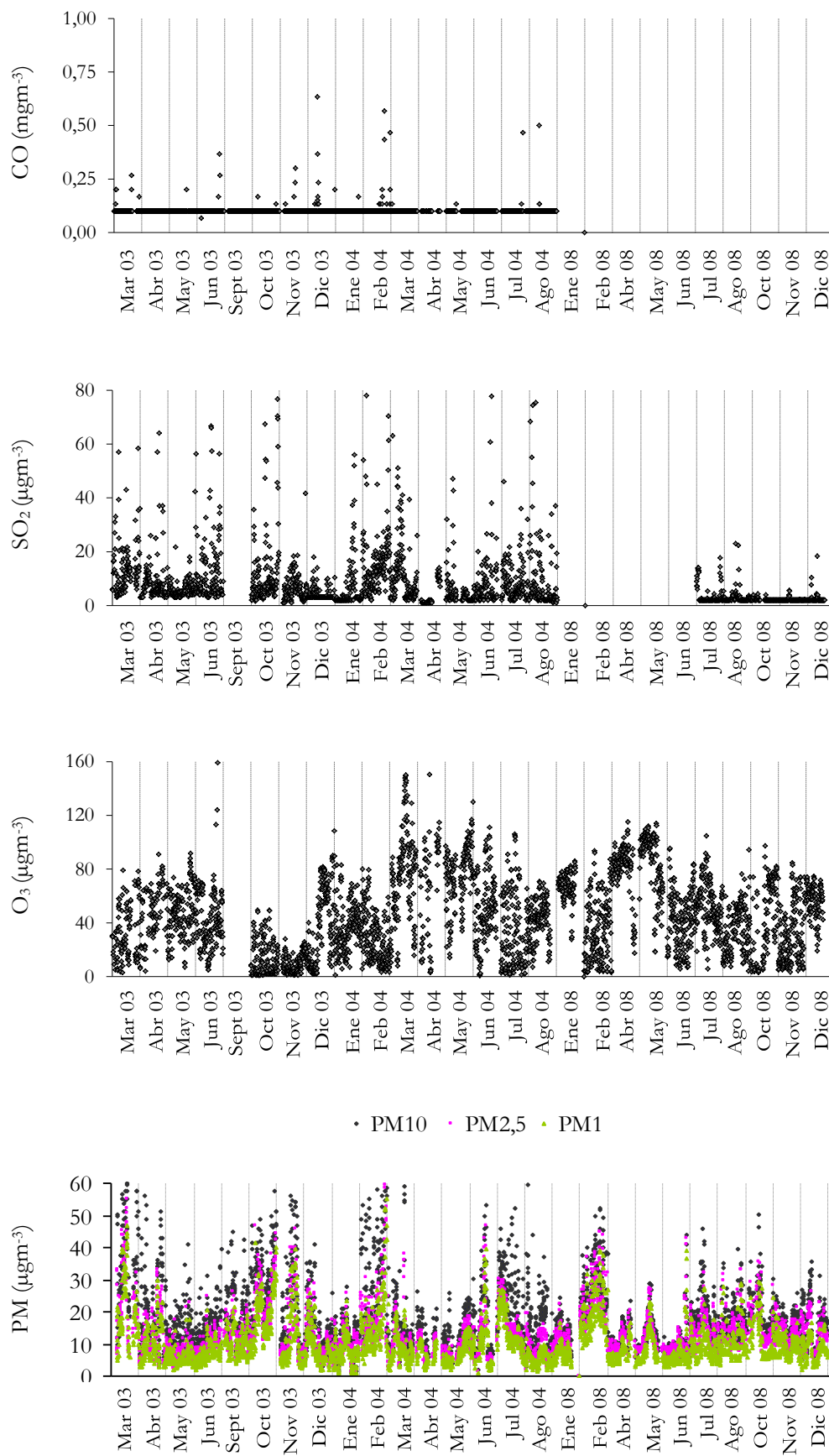


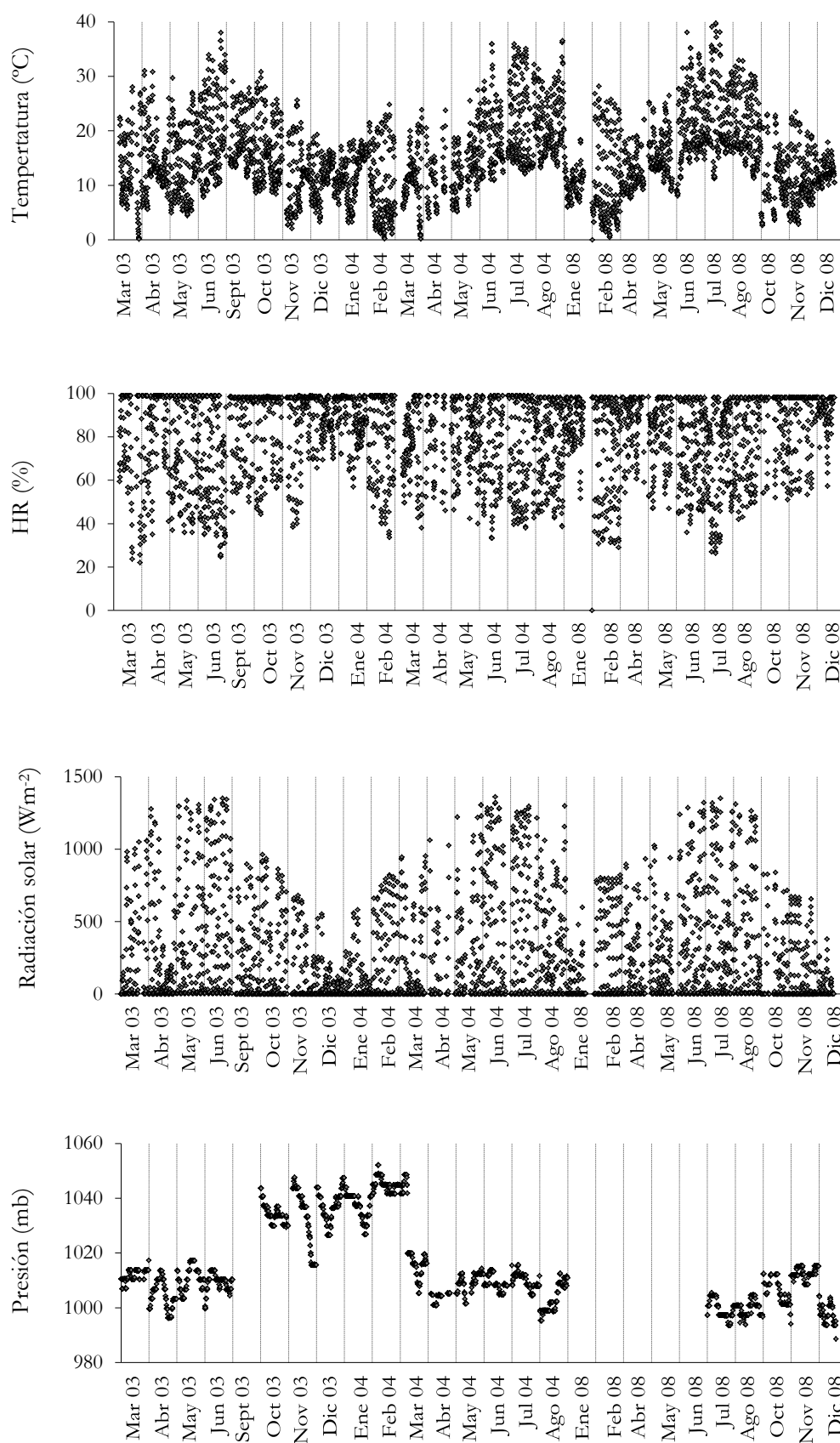




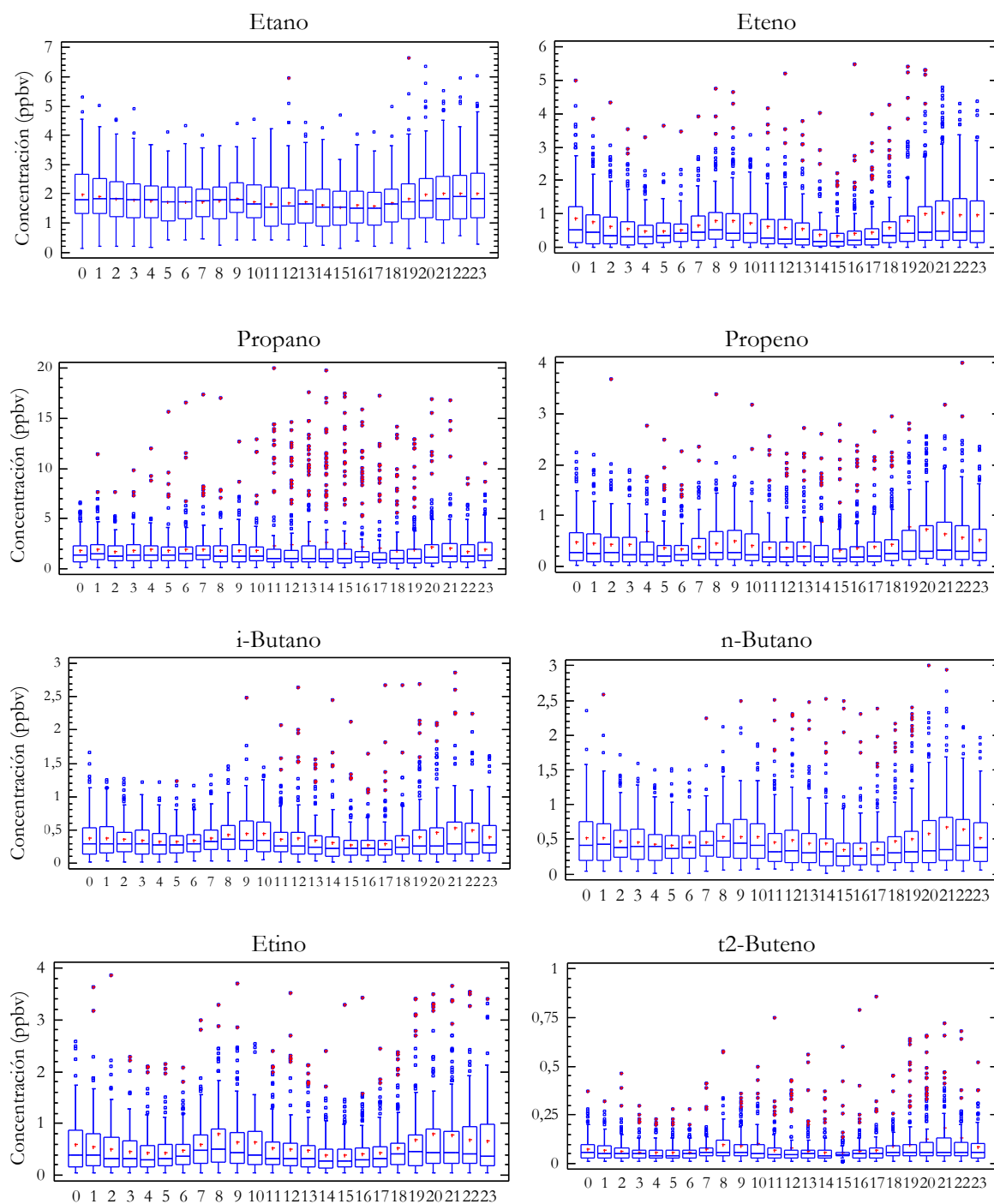


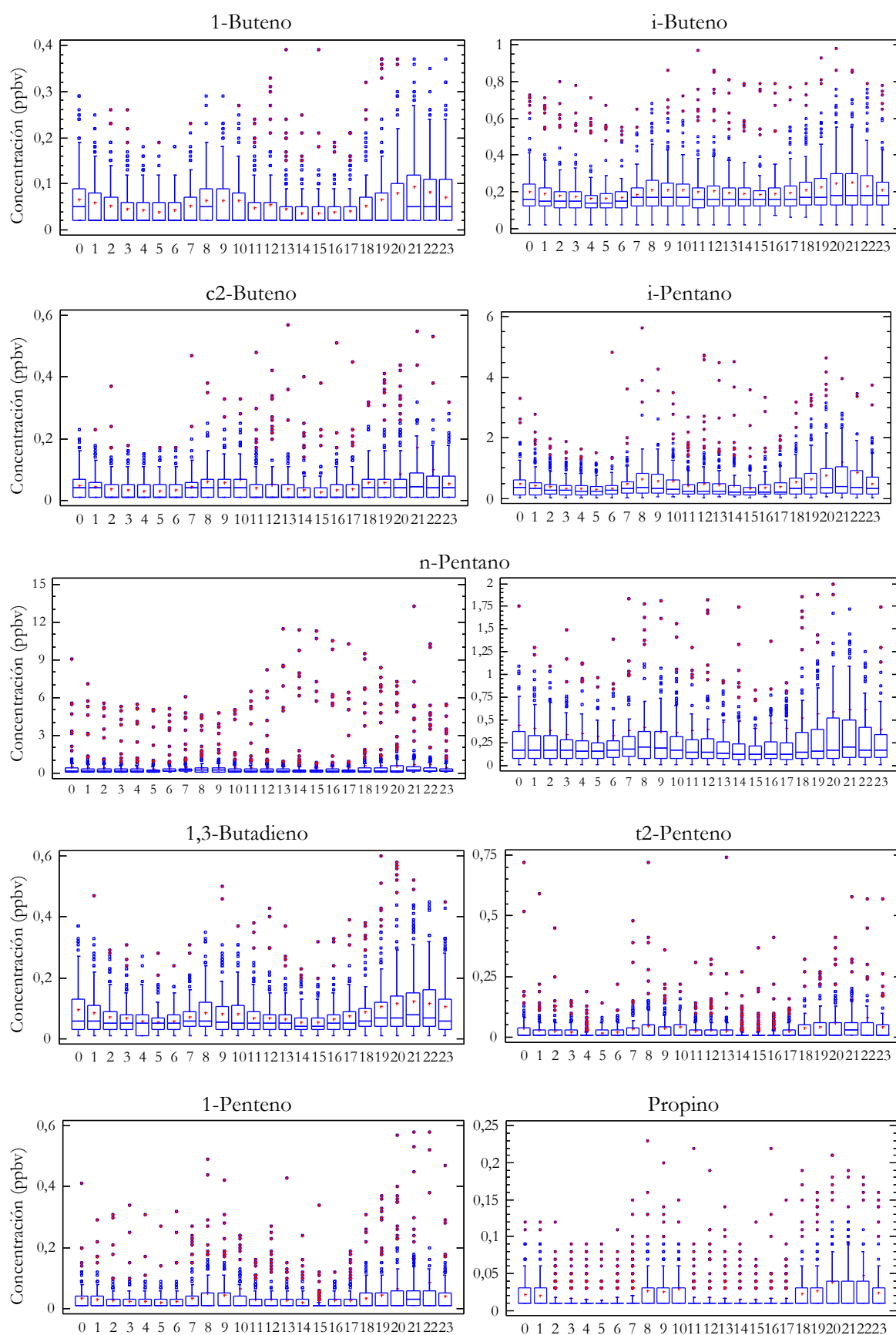


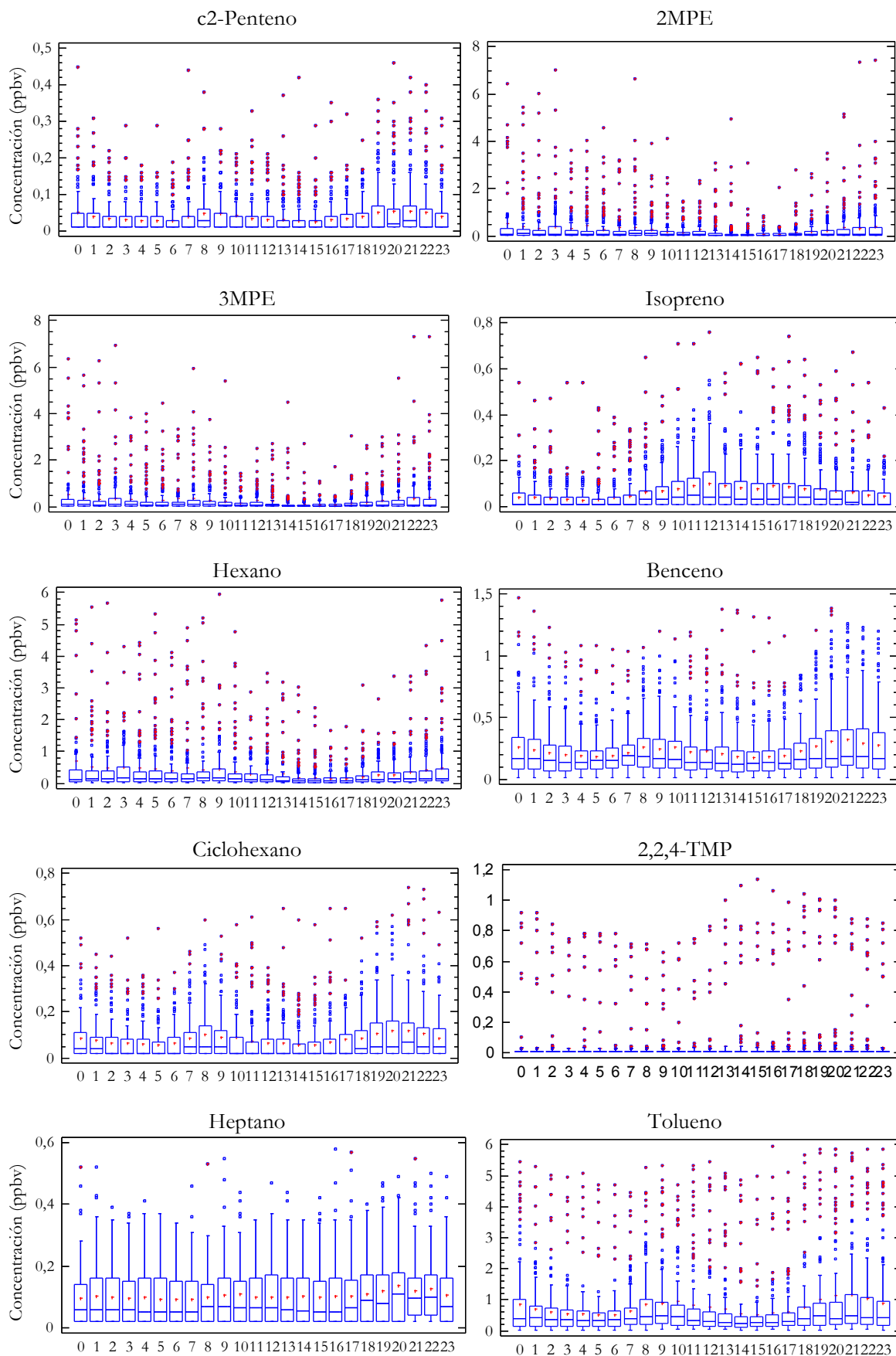


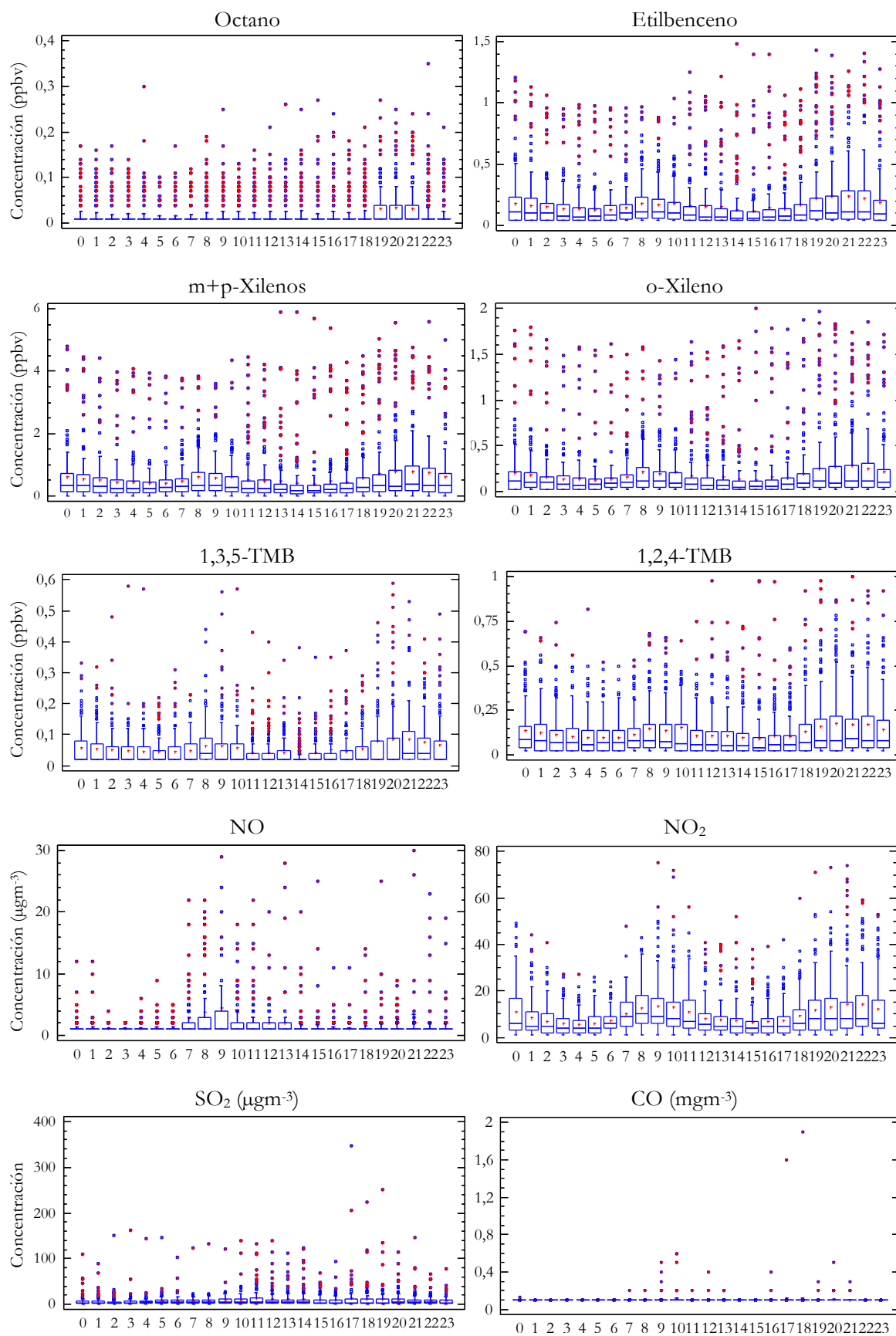


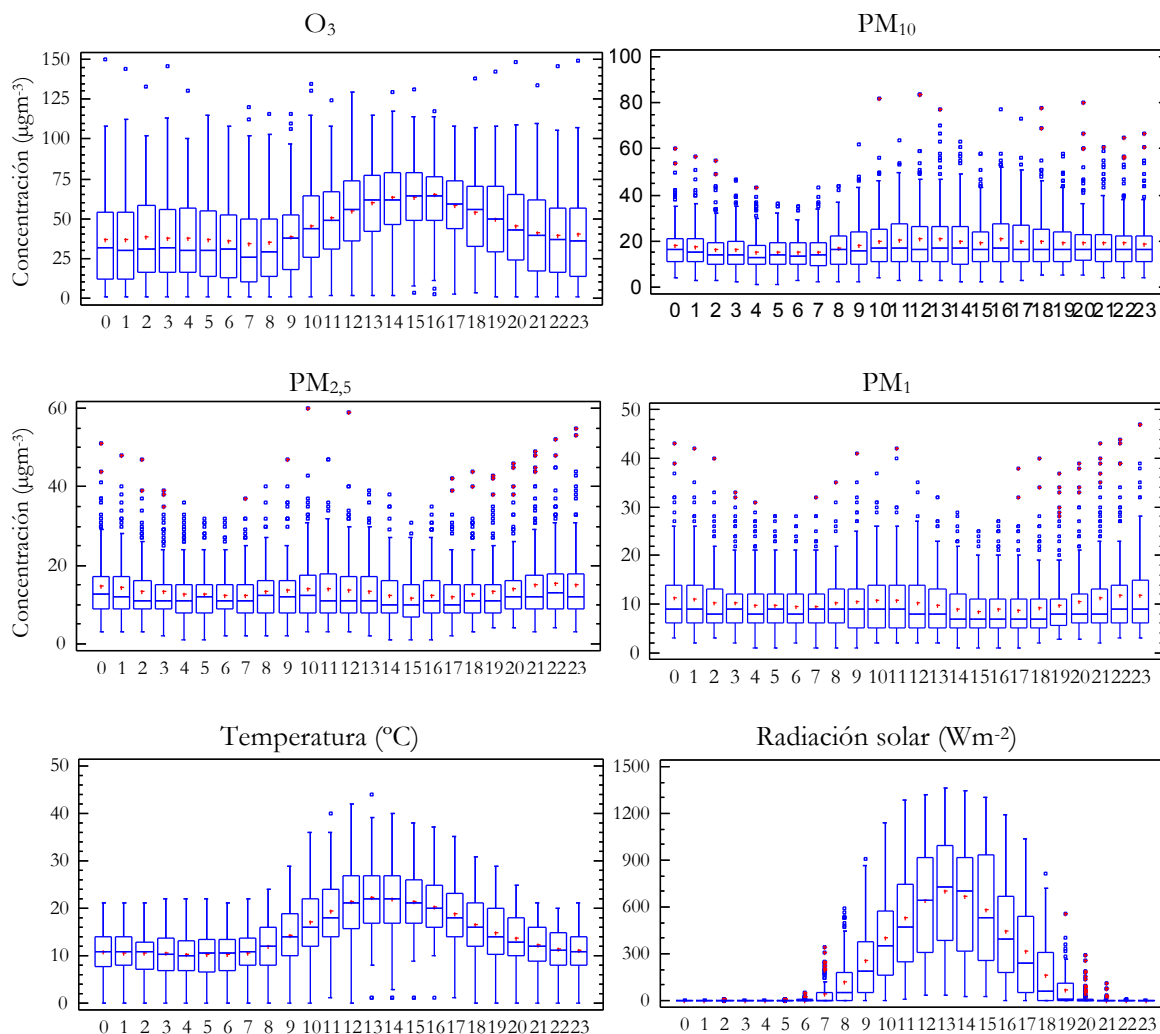
2. EVOLUCIONES HORARIAS DE COV, GASES, PARTÍCULAS Y PARÁMETROS METEOROLÓGICOS





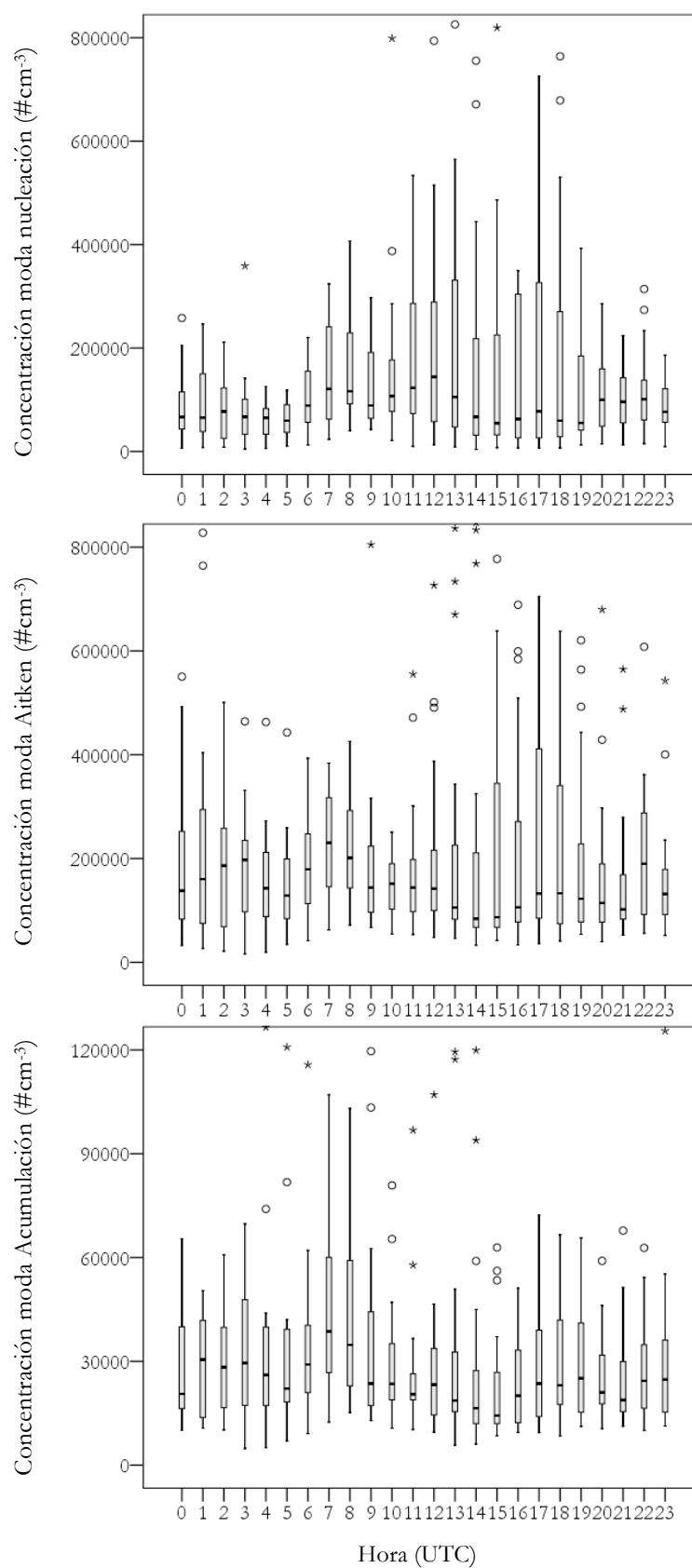




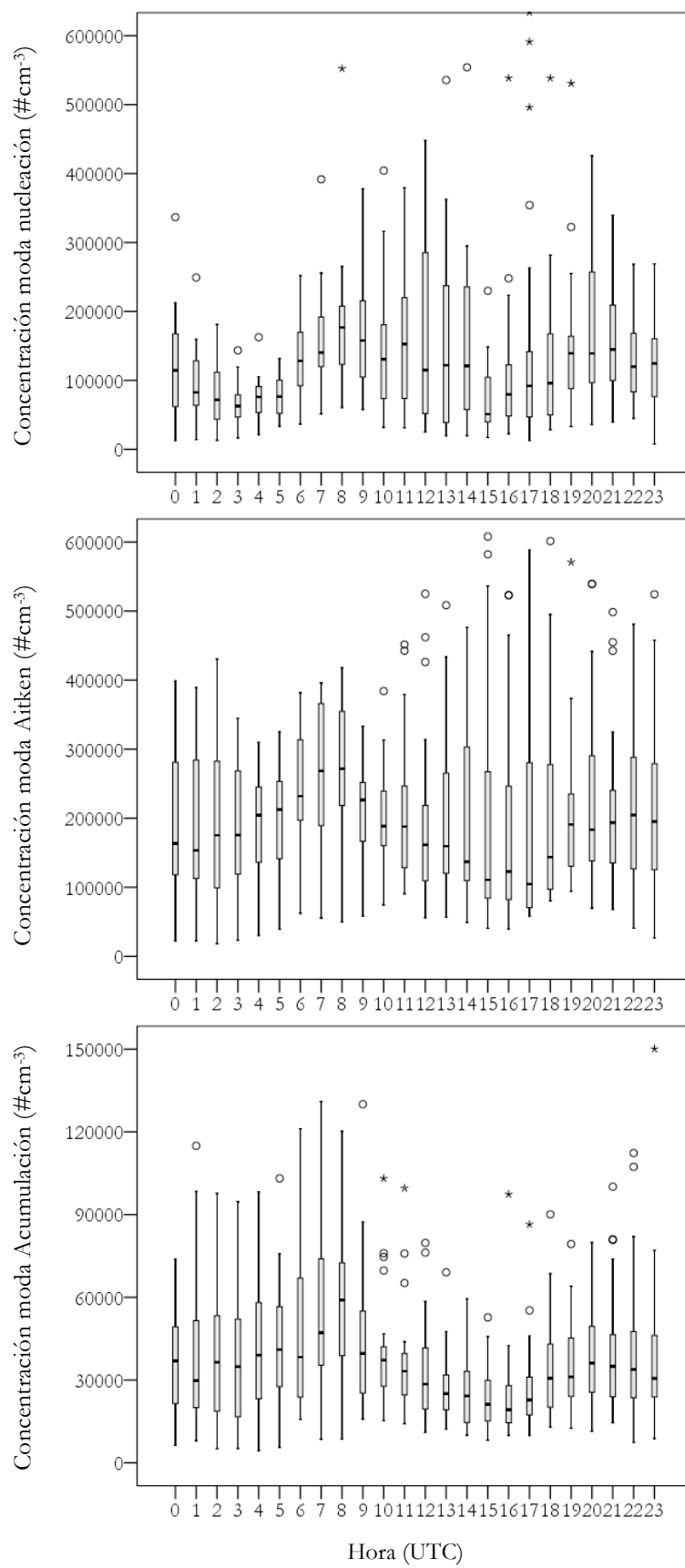


3. EVOLUCIONES HORARIAS DEL NÚMERO DE PARTÍCULAS

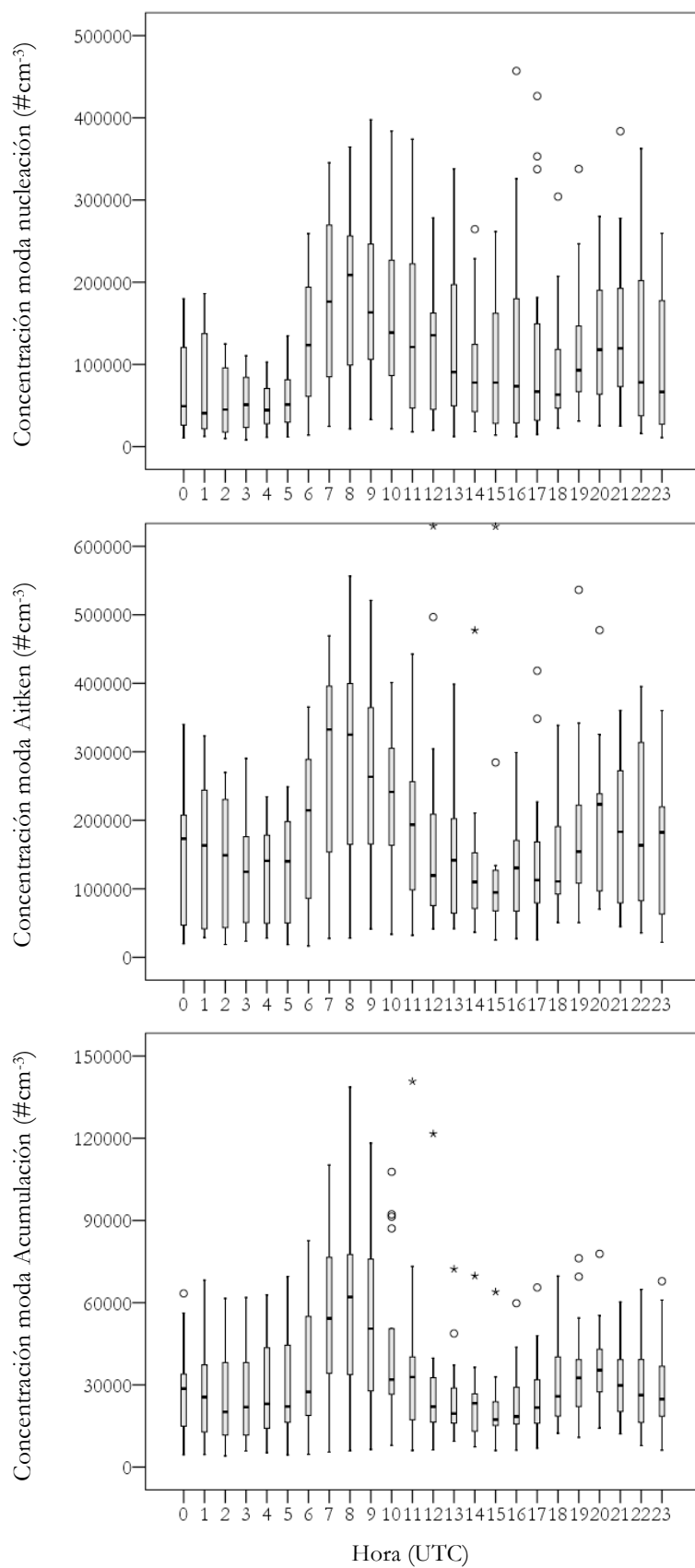
JUNIO 2011



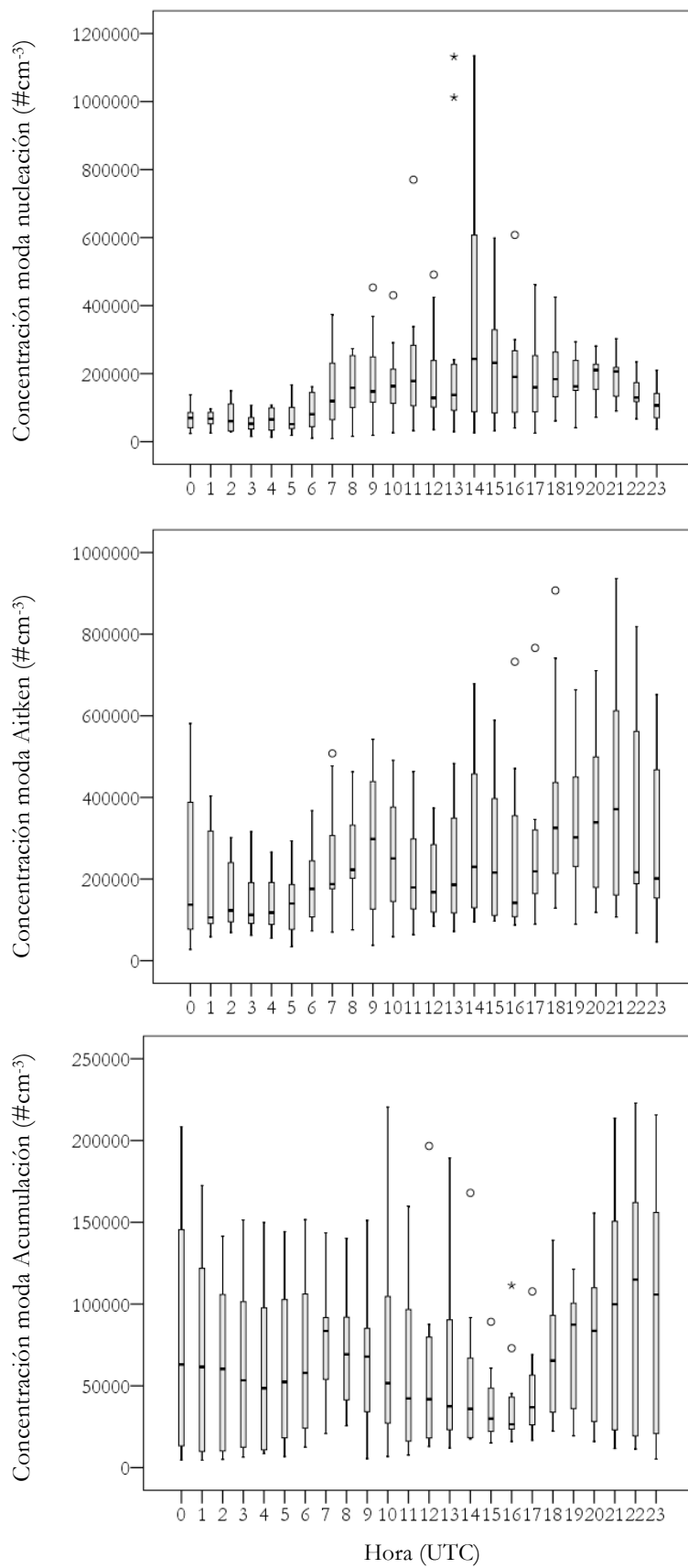
AGOSTO 2011



SEPTIEMBRE 2011



OCTUBRE 2011



NOVIEMBRE 2011

